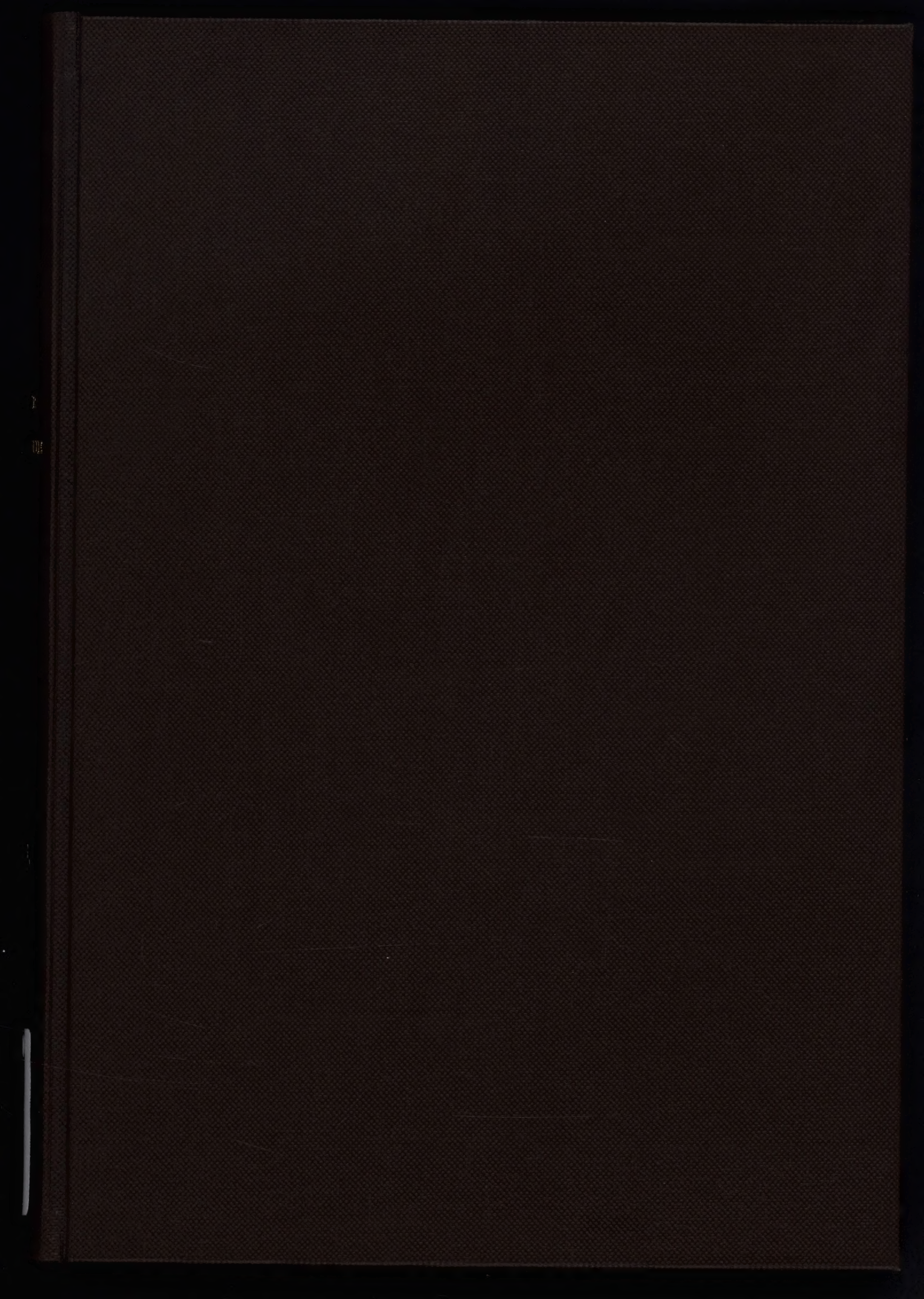


LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIXe. — Ire PARTIE

SOIXANTE-DEUXIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

QUARANTE-NEUVIÈME ANNÉE

62
1905

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Scientifique et Littéraire, BUSSIÈRE

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

TOME SOIXANTE-DEUXIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1905

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIXe. — Ire PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE Dr G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-NEUVIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIXe — Ire PARTIE

Livraison 757 JANVIER **Année 1905**

REVUE DES TRAVAUX RÉCENTS SUR LES HUILES ESSENTIELLES ET LA CHIMIE DES TERPÈNES

Par **M. Gerber** [1].

Généralités. — Les études poursuivies depuis plusieurs années par M. E. Charabot et ses collaborateurs Laloue et A. Hébert, sur l'évolution des composés terpéniques dans les végétaux, peuvent être ainsi résumées : Ces auteurs ont continué leurs recherches sur la répartition des composés organiques dans les plantes à essences à divers stades de développement. Ils ont examiné la production et la distribution de quelques substances, en particulier des acides volatils et du méthylanthranilate dans le mandarinier (*citrus madurensis*), la menthe poivrée, l'oranger amer, etc [2].

D'une façon générale, l'acidité due aux acides volatils est constamment maximum dans la feuille ; elle va en diminuant jusqu'au bois.

Dans le mandarinier, c'est également dans l'essence de feuilles qu'on trouve la plus forte proportion de méthylanthranilate de méthyle. La différence avec l'essence de tiges est surtout sensible pour les feuilles vieilles ; il semblerait que l'essence de feuilles s'enrichisse pendant la végétation en produits solubles, tandis que celle des tiges s'enrichit en composés terpéniques.

Avec la menthe poivrée on a constaté que la suppression des inflorescences augmente l'acidité volatile de la feuille au détriment des autres organes. L'élimination systématique et complète des inflorescences produit un accroissement manifeste de la tige et, en ce qui concerne l'essence, une augmentation aussi bien de sa proportion centésimale que de son poids absorbé dans les parties vertes. Les organes chlorophylliens fournissent des composés terpéniques aux inflorescences.

Chez la plante cultivée à l'ombre, on observe ce fait singulier que l'acidité volatile de la racine est supérieure à celle de la feuille [3].

Les principaux résultats de ces travaux et leurs conclusions ayant déjà été analysés dans nos précédentes revues [4], nous renvoyons à la source même ceux de nos lecteurs qu'intéresse cette remarquable étude de biologie végétale.

P. Jeancard et C. Satie ont réuni, en un petit opuscule de 200 pages [5], une foule de renseignements utiles à tous ceux qui s'occupent de la préparation des parfums naturels ou artificiels. Ces auteurs ont personnellement apporté une importante contribution à la détermination des limites entre lesquelles oscillent les constantes physiques et chimiques d'une essence pure. Ils ont montré comment varient ces constantes avec le procédé d'extraction employé, avec la façon plus ou moins rationnelle dont le procédé aura été appliqué, avec les conditions atmosphériques durant la période de maturation de la plante.

Dans la première partie de leur aide-mémoire, Jeancard et Satie décrivent les principales méthodes d'analyse des huiles essentielles. Ils passent ensuite en revue les constituants groupés

(1) Voir *Monit. scient.*, **1903**, pages 453, 625, 865.
(2) Voir *Compt. rend.*, LXXXVII, (**1903**), p. 996 et *Monit. scient.*, **1904**, pp. 310, 548 et 629.
(3) *C. R. Acad. loc. cit.*
(4) *Monit. scient.*, **1903**, p. 456 et suivantes.
(5) Abrégé de la chimie des parfums. Publication de l'*Encyclopédie scientifique des Aides-Mémoire.* Gauthier-Villars et Masson et Cie, éditeurs, Paris, **1904**.

d'après leur fonction chimique. Les différents corps ayant la même fonction sont répartis dans l'une des séries : grasse, benzénique, polyméthylénique, terpénique, sesquiterpénique. L'étude des essences constitue la troisième partie ; elle est limitée aux essences les plus employées dont elle rappelle l'origine, les constituants connus et les constantes : poids spécifique, pouvoir rotatoire, viscosité apparente et spécifique, solubilité dans l'alcool à différents degrés de dilution, indices d'acidité, de saponification et de saponification après acétylation. Un appendice de quelques pages traite des baumes, gommes et résines les plus employés en parfumerie.

Les procédés d'extraction du parfum des fleurs au moyen de solvants volatils ont fait l'objet d'un important travail de H. von Soden [1]. On emploie en général à cette extraction l'éther de pétrole bouillant avant 110°. Les fleurs sont épuisées méthodiquement, dans des extracteurs hermétiquement clos. Après évaporation du solvant, on obtient comme résidu un extrait qui, à côté du parfum de la fleur, contient des proportions notables de composés inodores, cires végétales, résines, paraffines, peu ou point solubles dans l'alcool. On peut appliquer ce solvant à la purification de ces parfums concrets ou encore entraîner les portions essentielles par distillation à la vapeur d'eau. Comme dans ce dernier mode de traitement, une fraction importante du parfum volatil reste en dissolution dans l'eau condensée, on l'en extrait à l'éther pour réunir l'extrait éthéré à la portion huileuse directement séparée. H. von Soden a préparé ainsi les essences par extraction de :

La violette. — De 1 000 kilogrammes de fleur récoltée en mars 1903, il a obtenu 31 grammes, soit un rendement de 0,0031 °/₀ d'une huile essentielle, légèrement verdâtre, non fluorescente, restant fluide à — 20°C. Constantes observées :

Poids spécifique à 15° C.	0,920
$\alpha_{(D)}$ à 17° C.	+ 104°,15′
Indice d'acidité	10
Indice de saponification	37

L'essence de violette se dissout facilement dans l'alcool ; elle n'a point, à l'état concentré ou peu dilué, l'odeur de la violette. Ce n'est qu'à une dilution très forte de 1 à 5 000 ou 10 000 que le parfum de la fleur se perçoit, plus ou moins couvert par une odeur herbacée due aux parties vertes de la corolle.

Le réséda. — 600 kilogrammes de fleur récoltée en juin ont fourni 18 grammes soit, 0,003 °/₀ d'une huile se concrétant par le froid, de couleur jaune, sans fluorescence ; à odeur forte et franche de la fleur. Constantes :

Poids spécifique à 15° C.	= 0,961
$\alpha_{(D)}$ à 17°	= + 31°,20′
Indice d'acidité	16
Indice de saponification	85

L'examen chimique a prouvé la présence d'aldéhydes ; sous l'action de la potasse alcoolique, cette essence dégage des bases à odeur ammoniacale.

Si l'on considère que pour obtenir 1 kilogramme d'essence de violette ou de réséda, il faudrait traiter de 32 à 33 tonnes de fleur, on comprend de reste que de semblables produits ne peuvent être préparés commercialement.

La fleur d'oranger, récolte d'avril 1902, a fourni, pour 1 300 kilogrammes de fleurs 780 grammes = 0,06 °/₀ d'essence, soit environ le dixième seulement de ce qu'eût rendu la distillation directe de la fleur en essence de néroli. Constantes :

Poids spécifique à 15° C.	= 0,9245 (néroli 0,874 à 0,876)
$\alpha_{(D)}$ à 17° C.	= — 2°,30′
Indice d'acidité	= 4
Indice de saponification	= 102
Teneur en éther méthylanthranilique.	= 6,9 °/₀

La rose, de 8 000 kilogrammes, l'auteur a obtenu 4 kilog. 160 d'essence = 0,052 °/₀. Point de solidification = 5 à 7° C.

Poids spécifique à 15° C.	= 0,967
$\alpha_{(D)}$ à 17° C.	= — 1°,55′
Indice de saponification direct	4,6
Indice de saponification après acétylation	= 295

Le procédé de Haller à l'anhydride phtalique a permis d'isoler de cette essence 75 à 80 °/₀ d'alcools primaires composés pour les 3/4 d'alcool phényléthylique.

(1) *Journ. f. prakt. Chem.*, II, 69, (**1904**), p. 256.

De 45 kilogrammes de roses allemandes, on a obtenu de même 0,107 % d'une essence se concrétant à + 12°.

Poids spécifique à 19° C.	= 0,984
$\alpha_{(D)}$ à 17° C.	= + 0°,9'
Indice de saponification direct	= 4
Indice après acétylation	= 313,5
Indice d'acidité	= 3
Teneur en alcool phényléthylique environ	75 %

Jasmin, récolte de juillet-août, rendement 0,077 % ; récolte de septembre-octobre, rendement 0,0718 %.

	1re récolte	2e récolte
Densité à + 15°	0,9955	0,967
$\alpha_{(D)}$	— 1°	légèrement lévogyre
Indice d'acidité	2,5	3,5
Indice de saponification	190	161
Correspondant à acétate de benzyle	51 %	43,3 %

Ces essences contenaient toutes deux des proportions notables d'indol et, à en conclure par leur dichroïsme, une trace d'éther anthranilméthylique.

Il est à remarquer que les rendements de von Soden sont presque quatre fois aussi élevés que ceux obtenus dans la distillation de la fleur de jasmin par Hesse.

Nous allons voir d'ailleurs que Hesse lui-même indique avoir obtenu dans une nouvelle série d'expériences des rendements en essence de jasmin par distillation ou extraction de la fleur fraîche environ doubles de ceux qu'il avait observés précédemment (1).

Fleur de Cassie (Acacia Farnesiana) 1 000 kilogrammes de cette fleur distillée d'octobre à décembre ont donné 840 grammes = 0,084 % d'essence se concrétant à 18 — 19° C.

Poids spécifique à 27° C.	1,040
$\alpha_{(D)}$ à 25°	0°40'
Indice de saponification	114
Correspondant à une teneur en salicylate de méthyle de	30,9 %

NOUVELLES EXPÉRIENCE DE HESSE SUR LA FLEUR FRAICHE DE JASMIN (2).

On se souvient que l'auteur, après avoir reconnu que l'indol forme un des constituants importants de l'essence extraite de la pommade par enfleurage du jasmin, a vainement cherché ce corps dans l'essence distillée soit avec la fleur fraîche, soit avec la fleur fanée par 24 heures de séjour à l'air libre, soit encore avec la fleur résiduelle de l'opération d'enfleurage.

L'éther méthylanthranilique qu'on isole facilement de l'essence de pommade et de l'essence distillée des fleurs de jasmin fraîches ou flétries n'avait pas été retrouvé dans l'essence obtenue par extraction des fleurs fraîches au moyen d'un solvant volatil.

Ces résultats discutés par différents auteurs et d'ailleurs difficiles à expliquer (3) avaient engagé A. Hesse à reprendre cette étude. En voici les principaux résultats :

Au point de vue quantitatif, les nouvelles expériences ont donné un rendement par extraction de fleurs fraîches à peu près double de celui observé dans les essais de 1902. Cette différence est attribuable en partie aux conditions d'extraction plns perfectionnée et aussi sans doute à ce que les fleurs ont été recueillies dans le moment de leur plein développement, en une saison plus favorable.

Ces résultats, rapprochés de ceux qu'a fournis en 1902 le procédé par enfleurage, réduiraient à 4-5 fois au lieu de 9 fois environ la quantité d'essence émise par la fleur durant l'enfleurage en surplus de celle existant au moment de la cueillette dans la fleur fraîche. Il faut observer que les deux séries d'expérience ne peuvent être comparées en toute rigueur ; mais quand bien même cette réduction de moitié serait établie par des expériences comparatives irréprochables, cela ne modifierait pas les conclusions de l'auteur sur l'efficacité du procédé d'enfleurage pour capter le parfum émis pendant la survie de la fleur.

Au point de vue qualitatif, les récentes études ont confirmé que les extraits de fleur de jasmin fraîches par solvants volatils ne contiennent pas d'éther méthylanthranilique lorsqu'ils n'ont pas été distillés par entraînement à la vapeur d'eau. Au contraire, après cette opération, l'essence contient des quantités appréciables, environ 0,4 % de cet éther.

Quant à l'indol, tantôt on a pu le caractériser dans les essences distillées par entraînement à la vapeur d'eau des extraits frais, tantôt non. Pour résoudre ces contradictions il faudrait de nouvelles expériences menées avec tous soins sur les lieux mêmes de production. Il y aurait avant tout à vérifier si l'action de ferments, capables d'hydrolyser et dédoubler les glucosides,

(1) *Monit. scient.*, **1903**, p. 459. — (2) *Berichte d. d. chem. Ges.* XXXVII (**1904**), p. 1457. — (3) *Monit. scient.*, *loc. cit.*

sur les extraits par solvants volatils de la fleur fraîche de jasmin n'y feraient pas apparaître l'éther méthylanthranilique et l'indol. Dans l'hypothèse que ces deux constituants préexistent à l'état de complexes dédoublables dans la fleur de jasmin, on peut déjà déduire des observations faites, que le complexe correspondant à l'éther méthylanthranilique est aisément dédoublable par la vapeur d'eau ; il n'est pas extrait en totalité de la fleur fraîche de jasmin par l'éther de pétrole, car même après un épuisement poussé aussi loin que possible, la distillation du résidu fournit encore une petite quantité d'essence particulièrement riche en éther méthylanthranilique. Au contraire, le complexe générateur de l'indol paraît ne pas être dédoublé par la vapeur d'eau et il faudrait recourir à l'action d'un ferment pour expliquer tantôt l'apparition, tantôt l'absence de l'indol dans les essences obtenues.

Des observations faites sur d'autres fleurs ou racines rendent une pareille explication très admissible.

C'est ainsi que Bourquelot et Herissey (1) ont extrait de la racine de la Benoite (*Geum urbanum L.*), au moyen de l'alcool, une substance dont la solution aqueuse est tout à fait inodore. Par addition d'un ferment extrait de la plante il se développe une odeur de clou de girofle. L'émulsine pas plus que la levure de bière ne dédoublent ce glucoside. Pour obtenir l'essence il faut donc contuser la plante fraîche, l'abandonner pendant une douzaine d'heures et distiller ensuite. Cette essence est riche en eugénol.

A. Desmoulière (2) a fait une observation analogue sur la pensée sauvage (*viola tricolor*). On savait déjà par une publication de Schimmel et Cie (3) que cette plante fournit à la distillation une essence presqu'entièrement formée de salicylate de méthyle. D'après Desmoulière, cette essence n'existe pas toute formée dans la plante ; elle se produit par l'action d'un ferment, bétulase ou gaulthérase, sur un glucoside amorphe probablement identique à la gaulthérine. L'odeur de salicylate de méthyle ne se développant que lorsqu'on broie la plante, il est probable que le glucoside et le ferment sont contenus dans des cellules séparées.

Signalons, sans nous y arrêter parce qu'elles sortent du cadre de ce recueil, les curieuses expériences poursuivies depuis plusieurs années par Zwaardemaker sur la physiologie de l'odorat (4), et, dans le même ordre d'idées, les études de L. Dieulafé (5), sur les effets excitants des essences.

Comme dans nos précédentes revues, nous suivons l'ordre alphabétique pour l'exposé des travaux concernant chaque essence publiés depuis notre dernier compte rendu.

Essence d'Acore. — H. Thoms et R. Beckstroem ont soumis l'essence de roseau aromatique (*acorus calamus L.*) à un examen extrêmement complet. Leur mémoire ayant été traduit *in extenso* dans ce recueil (6), nous y renvoyons le lecteur.

Ajowan. — La plante fraîche distillée par Schimmel et Cie (7) a fourni 0,12 °/₀ d'une essence de couleur brun clair, poids spécifique 0,8601 à 15° C, pouvoir rotatoire + 0° 41'. L'essence reprise par 6 volumes d'alcool à 90 °/₀ donne un abondant dépôt de paraffine. Elle ne contient guère que 1 °/₀ de thymol alors que l'essence de fruits est assez riche en ce phénol. Comme autre constituant on n'a jusqu'ici caractérisé que le phellandrène, également en petite quantité.

Amandes amères. — Pour reconnaître l'addition d'aldélyde benzoïque artificiel à l'essence d'amandes amères naturelle, il suffit de constater la présence de l'acide chlorhydrique dans les produits de combustion de l'essence. On sait que cet aldhéyde, même soigneusement préparé et rectifié retient opiniâtrement des traces de produits chlorés. Le procédé d'essai a été maintes fois décrit ; nous le rappelons. On imbibe un fragment de papier à filtrer de 5-6 centimètres de long, replié 2-3 fois sur lui-même, avec l'essence à essayer. On essore l'excès d'huile à la main, dispose le papier sur une soucoupe de porcelaine et y met le feu. On recouvre le tout d'un becherglas à parois humectées d'eau distillée et laisse en l'état pendant une minute encore après l'extinction du papier. On lave le vase avec 10 centimètres cubes d'eau et essaie le liquide au nitrate d'argent. Schimmel et Cie (8) signalent une cause d'erreur due à ce que de l'acide cyanhydrique qui existe normalement dans l'essence d'amandes amères peut échapper à la combustion, distiller et se condenser en partie sur les parois. A l'essai par le nitrate d'argent on peut observer alors un trouble et conclure faussement à la présence d'acide chlorhydrique. Ceci se produit notamment lorsqu'on opère avec une trop grande quantité d'huile. Il ne faut donc pas se contenter, d'un essai unique mais recommencer l'expérience deux ou trois fois. En chauffant la liqueur troublée par l'azotate d'argent, jusque vers l'ébullition, elle s'éclaircira, s'il s'agit de cyanure tandis que le trouble persiste si l'on a affaire à du chlorure d'argent.

---

(1) *Journ. pharm. chim.*, VI, 19 (**1903**), p. 369. — (2) *Ibid*, XIX (**1904**), p. 121.. — (3) *Bericht* octobre **1899**, p. 58.

(4) H. Zwaardemaker. — *Die Physiologie des Geruches*, Leipzig, **1895**, et divers mémoires dans *Archiv. fur Laryngologie*, *Archiv. f. Anatomie und Physiologie*, **1903**, et dans la publication *Untersuchungen aus dem physiologischen Laboratorium*, le tout résumé dans le *Bericht* de Schimmel, octobre **1904**, pp. 108 et suivantes.

(5) *Revue d'Auvergne*, **1904**, pp. 161 et 267. — (6) *Monit. scient.*, **1904**, p. 214. — (7) *Bericht*, octobre **1903**, p. 82. — (8) *Bericht*, octobre **1904**.

Amorpha fructicosa L. — Plante d'ornement de la famille des légumineuses, V. Paresi (2) a distillé séparément les feuilles qui donnent de 0,05 à 0,08 % d'essence et les fruits qui en fournissent 0,15 à 0,35 %. L'essence est de couleur claire, amère au goût : poids spécifique 1 500 à 1 501 à 15°, légèrement lévogyre. L'auteur a reconnu parmi les constituants un terpène et un sesquiterpène non caractérisés et du cadinène.

Andropagon. — La question de l'identité botanique des graminées qui fournissent les essences de palmarosa, riche en géraniol, et de lemongrass, riche en citral est toujours controversée. D'après des observations faites par Roure-Bertrand fils (2) la même plante pourrait fournir dans un cas, de l'essence du type palmarosa, contenant surtout du géraniol et, dans d'autres circonstances de maturité, de l'essence contenant surtout l'aldélhyde correspondant, le citral.

Anis. — En traitant l'anéthol en solution à 1 % dans l'alcool à 96 % par un excès de chlorure mercurique et par une solution d'iode à 1 %, J. Bougault (3) a obtenu un aldéhyde de la formule :

$$CH^3O.C^6H^4 - CH\left\langle\begin{matrix} COH \\ CH^3 \end{matrix}\right.$$

qui par oxydation à l'oxyde d'argent se transforme en l'acide p-méthoxyhydratropique correspondant.

L'aldéhyde est un liquide incolore et inodore, bouillant à 255-256° — poids spécifique à 15°, 1',069.

Par oxydation ultérieure de l'acide on aboutit à une cétone :

$$CH^3O - C^6H^4 - COCH^3$$

puis à l'acide :

$$CH^3O - C^6H^4 - CO^2H$$

Les composés à chaîne propénylique, l'isosafrol, le méthylisoeugénol, l'isoapiol, soumis par l'auteur à la même série d'oxydations, fournissent des dérivés analogues.

On admet en général que l'essence d'anis badiane doit être faiblement lévogyre. Dans leur dernier *Bericht*, Schimmel et Cie signalent une essence d'origine certaine qui déviait légèrement à droite + 0°,18'.

Apopine ou Schû-yu. — Essence obtenue par distillation d'une laurinée de l'île de Formose. Etudiée par K. Keimazu, cette huile, à odeur camphrée désagréable bout pour la majeure partie entre 180 et 215°. Poids spécifique = 0,9279 à 15°. Rotation à droite de 17° environ dans le tube de 100 millimètres.

L'auteur y a caractérisé le camphre ordinaire, l'eugénol, le safrol, le cinéol, du dipentène, de l'aldéhyde formique, du pinène et un nouvel alcool terpénique, l'apopinol, $C^{10}H^{18}O$ qui, par oxydation au bichromate sulfurique, se transforme en citral. L'apopinol bout à 197-199°. Poids spécifique 08,942 à 18° C. Son éther acétique bout à 134-140° sous 55 millimètres de mercure et entre 207 et 210 à la pression ordinaire.

Artêmisa herba alba (Asso). — Cette plante, très répandue en Algérie et fort utilisée par les indigènes comme plante médicinale, fournit par distillation environ 0,3 % d'une essence à odeur agréable. E. Grimal (4) lui assigne les caractéristiques :

Poids spécifique à 15° C.	= 0,9456
$n_{(D)}$ à 20°	= 1,47274
$\alpha_{(D)}$ à 20°	= — 15°,38'
Indice d'acidité	= 6,46
Indice d'éthérification	= 89,23
Indice après acétylation	= 135,38

Ces indices correspondent à une teneur de 31,15° d'acétate d'un alcool en $C^{10}H^{18}O$, avec 12,65 % d'alcool libre.

Par fractionnement dans le vide, l'auteur a isolé du camphène *l*, du cinéol, du camphre. Il a reconnu dans les fractions élevées, la présence d'un alcool non encore déterminé et a caractérisé parmi les acides l'acide caprylique.

Artemisia vulgaris L.-Yomugi des Japonais. — Examinée par Schimmel (5), cette essence se rapproche beaucoup de celle obtenue avec notre armoise commune. C'est une huile de couleur verdâtre claire, à odeur prononcée de cinéol.

d à 15°	= 0,9101	à	0,9126
$\alpha_{(D)}$	= — 13°,16'	à	— 18°,50'
Indices d'acidité	= 1,56	—	1,39
Indices de saponification	= 29,81	et	16,19

(1) *Loc. cit.*, p. 9, d'après *Annuario della soc. chim.*, de Milano **1904**, p 3. — (2) *Bulletin semestriel* d'avril **1904**, p. 40. — (3) *Thèse*, Paris **1902**. — (4) *Bulletin Soc. chim.*, XXXII (**1904**), p. 694. — (5) *Bericht*, avril et octobre **1903**.

La solubilité dans l'alcool n'est jamais complète, même avec l'alcool absolu.

Ambrosia artemisiaefolia L. — Les mêmes auteurs (1) ont distillé cette plante (parties vertes avant floraison). Ils ont obtenu environ 0,15 °/₀ d'une essence verte à odeur aromatique agréable.

d à 15° C.	= 0,876
$\alpha_{(D)}$	= — 1°
Indice d'éthérification	= 7,94

Mélangée à volume égal avec l'alcool à 90 °/₀, cette essence donne une solution limpide qui se trouble lorsqu'on ajoute plus d'alcool.

Aspic. — Bien que cette essence soit une des moins chères, elle donne lieu à d'incessantes falsifications par des essences encore plus communes, térébenthine, romarin, sous-produits de l'extraction du safrol, etc., qui n'en altèrent pas sensiblement les caractères spécifiques, densité, pouvoir rotatoire, solubilité.

Parry et Bennett, qui ont examiné (2) un certain nombre d'essences, ainsi falsifiées, du marché de Londres, proposent de se servir pour l'essai de solubilité d'alcool à 65 °/₀ seulement, au lieu d'alcool à 70. Les essences d'aspic pures se dissolvent sans trouble dans 6 volumes d'alcool à 65 °/₀ à 15°C. ; une addition de 5 à 10 °/₀ de l'un des adultérants signalés empêche la dissolution claire. Vérifier de plus le pouvoir rotatoire qui ne doit pas dépasser + 4°, au maximum + 5°. Une distillation fractionnée complètera cet examen.

Basilic. — Le Bulletin annuel du Jardin Botanique de Buitenzorg (3) signale quelques particularités optiques de l'essence de l'*ocimum basilicum L. (selasih hidjan)* distillée de la plante fraîche javanaise.

L'essence directe polarise de 0°,35 à droite.

Un fractionnement à la vapeur d'eau donne 10 °/₀ du produit de tête avec la déviation + 5°, tandis que le résidu est légèrement lévogyre et donne — 0°,6. Mais si l'on chauffe ce résidu, il passe de nouveau par 0 et devient dextrogyre jusque vers + 3°,4.

P. van Romburgh (4) a extrait de cette essence, débarrassée d'eugénol par un traitement alcalin, un nouveau terpène oléfinique $C^{10}H^{16}$ qu'il dénomme ocymène, qui présente une assez grande analogie de propriétés avec le myrcène, seul représentant aujourd'hui connu de cette classe de corps. Comme lui l'ocymène absorbe rapidement l'oxygène en épaississant sans se colorer. Les propriétés physiques des deux carbures sont assez différentes cependant pour qu'il n'y ait pas de doute sur leur individualité propre. Par réduction l'ocymène fournit un dihydro-ocymène dont le produit d'addition bromé est cristallisé et diffère d'ailleurs par son poids spécifique du produit correspondant dérivé du myrcène.

Une revue anglaise « Nature » signale l'emploi que font les indigènes de Sierra-Leone des plantes fraîches de l'*ocimum viride* Willd, dont les feuilles sont très aromatiques, comme protection contre les moustiques. L'infusion des feuilles est employée comme fébrifuge et sudorifique.

Bay. — Cette essence diffère beaucoup dans ses propriétés suivant la provenance des feuilles d'où elle est distillée. Voici quelques chiffres :

	A	B	C
d à 15° C.	0,9500	1,0198	1,0301
Teneur en phénols	55 °/₀	73 °/₀	61 °/₀
Volume d'alcool à 90° nécessaire pour dissoudre (5)	0,5	0,5	0,4 (6)

A et B, essences distillées à l'île Saint-Dominique. A fraction surnageante, B fraction plus lourde que l'eau.

C produit distillé par Schimmel et Cie avec des feuilles importées des Indes. Cette dernière est d'arome bien plus fin que les précédentes. Un essai avec des feuilles provenant des îles Bermudes a fourni aussi une essence très vulgaire (7).

Boldo. — L'essence de feuilles a été examinée par E. Tardy (8). Les feuilles sèches ont fourni un peu moins de 2 °/₀ d'une huile brune de densité 0,876 et pouvoir rotatoire — 6°,30′. Par agitation avec une lessive alcaline, il s'en sépare une petite proportion de phénol qui, à l'oxydation, donne de la vanilline ; c'est donc de l'eugénol. L'auteur a reconnu la présence d'aldéhyde cuminique et une petite quantité d'un éther acétique puis caractérisé un terpène lévogyre, le pinène, et un terpène tétravalent, le dipentène dextrogyre. De la fraction bouillant entre 215 et 220, il a isolé un peu de terpinéol. Le résidu assez important qui bout au-dessus de 225 est composé, en majeure partie, de sesquiterpènes formés peut-être par condensation des carbures originaires de l'essence et qui bouillent entre 265 et 275°C.

(1) *Ibid*, avril **1904**, p. 99. — (2) *Chem. and Drugg.*, LXIII (**1903**), 1011. — (3) Année **1901**, p. 58. — (4) Bulletin de l'Acad. des Sciences d'Amsterdam 1904, d'après Schimmel. — (5) Une plus grande quantité d'alcool détermine un trouble. — (6) Alcool à 80 °/₀. — (7) *Ibid. Bericht.*, d'octobre **1904**, p. 13. — (8) *Journ. pharm. et chim.*, VI, 19 (**1904**), p. 132.

Bruyère. — Sous le nom d'essence de Bruyère [1], le commerce importe d'Australie une essence d'odeur aromatique agréable, légèrement colorée en vert. On a pu y reconnaître des traces de cuivre. La provenance botanique de cette essence n'est pas connue ; voici ses caractéristiques :

Poids spécifique	0,8587 à 15° C.
$\alpha_{(D)}$	+ 2°44′

Soluble dans 4,5 vol. d'alcool à 90 °/₀.

Cajeput. — Cette essence, distillée des feuilles de diverses espèces de *melaleuca* (myrtacées) joue un certain rôle dans la pharmacopée anglaise qui détermine comme limite inférieure de poids spécifique 0,922. D'après Umney et Parry [2], l'essence parfaitement naturelle peut présenter une densité de 0,919. Une essence de poids spécifique 0,902, analysée par Parry, donnait une forte réaction de phellandrène et avait été vraisemblablement falsifiée par addition d'essence d'eucalyptus (*Var amygdalina*).

Camomille. — Les anciens auteurs signalent, comme constituants des éthers, de l'essence de camomille romaine, l'acide angélique et son isomère, l'acide tiglique. Ce dernier pouvait ne pas préexister dans l'essence, mais prendre naissance durant la saponification à chaud par les alcalis des éthers angéliques. C'est ce qu'a démontré E. E. Blaise [3]. Il a saponifié à la température ordinaire 500 grammes d'essence. De 190 grammes d'acide brut obtenu, il a isolé 90 grammes d'acide angélique, 25 grammes d'acide isobutyrique, et pas mal de polymère cristallisé de l'acide métacrylique.

Les alcools séparés étaient : alcool iso-amylique (25 grammes), un alcool hexylique actif (80 grammes), alcool butylique normal (30 grammes), enfin l'alcool terpénique spécial à l'essence de camomille, l'anthémol (33 grammes).

De cet intéressant travail, il faut retenir la démonstration que l'acide tiglique n'est pas un constituant originel de l'essence de camomille et que c'est l'alcool butylique normal et non l'isobutylique qui figure dans la série des alcools propres à cette essence.

Camphre. — D'une étude faite par Zadig dans les laboratoires de Schimmel et Cie [4] sur l'huile de camphre, il résulte que le terpinéol signalé dans ce produit, que l'auteur a réussi à isoler, est le terpinéol *l.* fondant à 35°C.

Par une série de fractionnements des portions bouillant entre 155 et 165°, on a obtenu une fraction riche en pinène *d* et une fraction 161 à 164°, riche en camphène qu'on a isolé et caractérisé en le transformant en acétate d'isobornyle.

Cistus monspeliensis. — Arbrisseau de la famille des cistinées dont plusieurs variétés sont exploitées depuis longtemps pour la production du laudanum. L'essence, distillée par Schimmel [5] avec des feuilles de provenance espagnole, possède une odeur agréable ambrée ; elle se concrète vers 20–25° en séparant une paraffine fusible à 64°C. Une essence à odeur et caractère très voisins a été produite par distillation des feuilles de *cistus salviifolius*. Voici les observations :

	Cistus Monspeliensis	Cistus Salviifolius
Rendement	0,015 °/₀	0,024 °/₀
d à 15°	0,9786	0,9736
$\alpha_{(D)}$	+ 1°40′	+ 17°20′
Indice d'acidité	15,7	16,86
Indice d'éthérification	31,5	22,73

Cannelle. — Un nouveau procédé de dosage de l'aldéhyde cinnamique dans les essences de cannelle de Ceylan ou de cannelle de Chine, a été étudié, avec beaucoup de détails et de précision, par Hanus [6]. Il consiste à condenser l'aldéhyde avec la semi-oxamazide suivant la réaction :

$$\begin{matrix} CO.AzH - AzH^2 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix} + C^8H^7.COH = \begin{matrix} COAzH.Az = CH.CH = CH.C^6H^5 \\ | \\ CO.AzH^2 \end{matrix} + H^2O.$$

La condensation s'opère à froid, en solution aqueuse ; la semi-oxamazone formée est tout à fait insoluble, inaltérable à une température supérieure à 100°C.

L'auteur pèse de 0,15 gr. à 0,2 gr. d'essence qu'il émulsionne avec 85 centimètres cubes d'eau dans un matras conique d'environ 250 centimètres cubes. On agite jusqu'à ce que l'essence soit bien divisée [7], puis ajoute environ 2,25 gr. à 3 grammes de semioxamazide préparée suivant les

(1) *Berichte de Sch.*, avril **1904**, p. 100. — (2) *Chem. and Drugg.*, **1903**, pp. 725 et 783. — (3) *Bulletin Soc. chim.*, XXIX (**1903**), 327. — (4) *Bericht*, octobre **1903**, p. 40. — (5) *Ibid.*, p. 80.

(6) *Zeits. f. Unters. der Nahrungs und Genussmittel*, VI (**1903**), p. 817.

(7) Les chimistes de la maison Schimmel, qui ont expérimenté ce procédé et reconnu sa précision, conseillent d'ajouter d'abord 10 centimètres cubes d'alcool à 95-96 °/₀ avant de verser l'eau. La division de l'essence est mieux assurée et l'on évite l'inconvénient possible de l'enrobage de goultelettes d'essence non attaquée par la semioxamazone.

indications de Kerp et Unger [1], et dissoute dans 15 centimètres cubes d'eau chaude. On agite durant 5 minutes sans discontinuer et abandonne pendant 24 heures à la température du laboratoire, en agitant encore de temps à autre pendant les 3 premières heures. La semi-oxamazone formée en petits flocons est recueillié sur un filtre d'amiante taré, lavée à l'eau froide et séchée à 105° jusqu'à poids constant.

Le $^{0}/_{0}$ d'aldéhyde cinnamique se calcule suivant la formule

$$\frac{p \times 60,83}{s}$$

p étant le poids de semioxamazone cinnamique et s le poids de substance mise en œuvre.

En comparant les résultats obtenus par ce procédé avec ceux de l'ancienne méthode au bisulfite, l'auteur a constaté que si les résultats concordent de façon satisfaisante pour l'huile de Cassia (canelle de Chine), l'analyse par le bisulfite donne constamment un déficit de 4-5 $^{0}/_{0}$ d'aldéhyde sur la teneur indiquée par le procédé de Hanus. Vérification faite avec des mélanges de terpènes et d'aldéhyde cynnamique pur, c'est ce dernier procédé qui donne les résultats les plus exacts, à moins de 1 $^{0}/_{0}$ près.

Ce procédé a d'ailleurs été étendu par l'auteur au dosage direct de l'aldéhyde dans l'écorce de cannelle. Le mode opératoire est le suivant: Dans un grand matras on pèse de 5 à 8 grammes d'écorce finement et ajoute 100 centimètres cubes d'eau ; on ferme le matras avec un bouchon à 2 trous, dont l'un livre passage à un tube d'arrivée de vapeur, l'autre à un tube communiquant avec un réfrigérant. On chauffe d'abord le contenu du matras jusque vers l'ébullition, puis on y envoie un fort courant de vapeur d'eau. Il faut veiller à ce que le tube d'arrivée de vapeur ne se bouche pas et conduire l'opération doucement au début pour éviter les entraînements de substance solide par des écumes. On distille jusqu'à ce qu'on ait recueilli 400 centimètres cubes, ce qui demande environ 2 heures. Le distillat est extrait à 3 ou 4 reprises par l'éther ; on réunit les extraits éthérés dans un matras conique, distille le solvant au bain-marie à 60-70°C., puis on ajoute l'eau nécessaire au dosage, la semi-oxamazide et opère pour la suite comme avec l'essence.

Il est rare qu'il se passe un an sans qu'on signale des réactions colorées destinées à différencier l'essence de cannelle de Chine de l'essence de Ceylan. Revenir à notre époque à des méthodes d'analyse empiriques comme les réactions colorées chères aux chimistes de 1848, serait une régression et nous croyons que rapporter ici cette catégorie de méthodes d'analyse n'est que du temps perdu.

Par contre, nous ne manquons jamais de mentionner toutes les fraudes que les auteurs signalent encore à chaque instant. Si la fraude est plus ancienne que les réactions colorées, elle change beaucoup plus de forme ; elle se perfectionne, comme on l'a souvent constaté, avec les méthodes d'analyse destinées à la déceler. Souvent après avoir cessé pendant quelque temps devant les réclamations de la clientèle avertie, une pratique frauduleuse, abandonnée avec regrets par le producteur ou le négociant, réapparaît, timidement d'abord, puis avec une ampleur croissante si l'on n'y met ordre. C'est ainsi que l'addition de colophane à l'essence de cannelle de Chine a été de nouveau reconnue récemment par les chimistes de la maison Schimmel [2]. Elle se reconnaît surtout à l'importance du résidu de distillation qui atteint ou dépasse 10 $^{0}/_{0}$. On la caractérise aussi en ajoutant à la solution de l'essence dans 3 volumes d'alcool, quelques gouttes d'une solution alcoolique récemment préparée d'acétate de plomb (Hirschsohn). L'essence pure ne se trouble pas tandis qu'une essence additionnée de colophane donne un précipité plus ou moins abondant.

L'essence de cannelle de Ceylan est exposée à des adultérations plus savantes. En général le producteur se contente d'y ajouter de l'essence de feuilles de cannelier ou de l'essence de cassie chinoise. La fraude par l'aldéhyde cinnamique ou par les essences de cannelle artificielle fabriquées avec cet aldéhyde est plus à la portée des intermédiaires.

Le dosage de l'aldéhyde ne peut être un critère de la valeur de l'essence de Ceylan. Celle-ci doit sa supériorité et la finesse de son arome précisément à ses constituants non-aldéhydiques. C'est ici que l'odorat redevient le réactif le plus sensible et le plus certain de la valeur de l'essence, à condition bien entendu qu'on ait vérifié par une détermination de densité, par une distillation, que l'essence n'a pas été *allongée*, au moyen d'alcool, d'un terpène à peu près inodore, etc.

Les chimistes de Schimmel relèvent que certaines pharmacopées, entr'autres la pharmacopée anglaise, donnent pour la densité de l'essence pure, une limite inférieure trop élevée : 1,025. Ils ont obtenu par distillation d'écorce d'importation directe des essences de poids spécifique 1,023. Il est à observer que l'addition d'essence de feuilles ou d'essence de cannelle de Chine relève le poids spécifique. Fixer la limite inférieure au-dessus de ce qu'elle peut être en réalité pour de l'essence

(1) *Bericht d. d. chem. Ges.*, XXX (**1897**), p. 585. — (2) *Bericht* d'avril **1904**, p. 16.

rigoureusement pure est une prescription irrationnelle puisqu'une densité plutôt faible, s'il n'y a pas d'autre indication de fraude, serait plutôt une garantie de pureté.

L'essence d'une variété de cannelier, le *cinnamomum pedatinervium*, a été étudiée par E. Goulding (1). L'écorce de cet arbre, assez répandu aux Iles Fidji a fourni à la distillation par vapeur d'eau 0,92 % d'une essence jaune brunâtre, à odeur agréable d'épices, restant fluide à — 20°C., distillant à la pression ordinaire entre 180 et 225°C.

Rotation à gauche $\alpha_{(D)} = -4°96'$, indice de réfraction = 1,4963.

Les constituants seraient le safrol pour 50 % environ, le linalol 30 %, dont une petite partie seulement sous forme d'éthers, 10 à 20 % de terpènes non déterminés et environ 1 % d'eugénol.

Il s'agit donc d'une essence bien différente par sa composition de celle que produit le *cinnamomum zeylanicum*.

Cassie. — Les produits obtenus par extraction de la fleur de cassie (*Acacia Farnesiana*) au moyen de l'éther de pétrole, comme toutes les *essences concrètes* fournies par ce procédé, contiennent à côté des huiles essentielles un poids mort considérable de cires végétales, matières grasses, paraffines ou autres substances extractives encore mal connues. On en isole les parfums, comme nous l'avons rappelé plus haut, par entraînement à la vapeur d'eau, etc. Dans l'essence de cassie ainsi obtenue, les chimistes de Schimmel et Cie ont caractérisé l'éther méthylsalicylique, l'alcool benzylique et une cétone à odeur agréable de violette (2). Cette liste de constituants s'est enrichie, par une étude plus approfondie, de petites quantités de géraniol, de linalol, d'un aldéhyde gras, l'aldéhyde décylique et d'aldéhyde cuminique.

Pareille étude a été exécutée sur l'extrait de cassie romaine (*Acacia cavenia*). Le produit condensé en une huile brune, à odeur très prononcée de cassie, contient près de 45 % de produits solubles dans la soude étendue. 94 grammes de ce produit soluble ont été scindés en 21 grammes d'acide salicylique et 73 grammes d'eugénol. L'acide salicylique existe sans doute dans la plante sous forme de salicylate de méthyle. On a reconnu de plus une petite quantité d'un autre acide non encore caractérisé, puis, dans la fraction neutre, une trace d'aldéhyde benzoïque, de l'alcool benzylique, du géraniol, de l'éther eugénolméthylique et de l'aldéhyde cuminique ; enfin dans les fractions élevées de la distillation on a retrouvé, comme dans l'essence précédente, une cétone à odeur de violette, ionone ou irone, en quantité insuffisante pour l'identifier.

Comme résultat pratique de ces études, la maison Schimmel a breveté la fabrication d'essences artificielles de cassie par des mélanges des constituants ci-dessus reconnus (3).

Citron et autres aurantiacées. L'hiver de 1902-3 ayant été particulièrement rude, la récolte des essences d'aurantiacées s'en est ressentie non seulement en quantité, mais aussi en qualité.

Schimmel et Cie relèvent la faible teneur moyenne des zestes en essence, la densité, en général, plus élevée des essences d'orange douce ou amère et de l'essence de citron (4).

Les constantes publiées par divers auteurs pour l'essence de cédrat, très recherchée pour la parfumerie fine, sont souvent en désaccord. Cela tient, d'après S. Gulli, dont les dires ont été contrôlés par Burgess et Child et par d'autres spécialistes (5), à la confusion commerciale entre le produit de cédratier (*citrus medica gibocarpa ou citrea*), dont les fruits sont dénommés en Calabre et en Sicile *cedrini*, et le produit du *citrus medica* Risso, cidratier commun, dont les fruits sont les *cedri*.

Ces derniers donnent une essence de poids spécifique plus élevé et de pouvoir rotatoire plus faible que l'essence de *cedrini*, sans doute plus riche en carbures.

Pour l'essence de cedrini, Gulli a trouvé :

Poids spécifique à 15°.	0,851	0,850
$\alpha_{(D)}$	+ 80°,50'	+ 79°

L'essence de limon doux (*citrus limonum dulcis*) a :

Poids spécifique à 15°	0,856
$\alpha_{(D)}$	+ 64°,30'

Cette dernière, mélangée à volumes égaux avec l'essence d'oranges douces, donne un produit qui ne se distingue par aucun caractère physique ou chimique de l'essence de cédrat commune.

Tiemann a montré que le citral agité avec une solution de sulfite neutre de sodium donne naissance à un acide citraldihydrodisulfonique avec séparation de soude caustique :

$$C^9H^{15}.COH + 2Na^2SO^3 + 2H^2O = C^9H^{17}(SO^3Na)^2COH + 2NaOH,$$

Sur cette réaction, Sadtler base un nouveau procédé de dosage du citral dans les essences de citron, citronnelle, etc. (6).

(1) *Thèse*, Londres **1903**. — (2) *Monit. scient.*, *loc. cit.* — (3) *Monit. scient.*, mars **1904**, p. 34, où il a été imprimé, par erreur, essence de cassis. — (4) *Berichte*, avril **1903**, p. 33. — (5) *Chemist and Drugg.*, **1903**, pp. 22, 57 et 454. — (6) *Americ. Journ. Pharm.*, LXXVI (**1904**). 84, d'après Schimmel.

Il pèse 5 à 10 grammes d'essence de citron dans un matras conique, neutralise l'acide libre au moyen de soude $\frac{1}{2}$ normale et ajoute 5 volumes d'une solution de sulfite neutre de sodium préalablement neutralisée par de l'acide chlorhydrique $\frac{1}{2}$ normal, au bain-marie et avec acide rosolique comme indicateur.

On porte au bain-marie bouillant, en agitant de temps à autre et neutralisant au fur et à mesure l'alcali mis en liberté par l'acide titré. Soit n le nombre de centimètres cubes d'acide $\frac{1}{2}$ normal, s le poids en grammes de la substance, le °/₀ de citral se calcule d'après la formule :

$$\frac{n \times 3.8}{s}$$

Les résultats analytiques indiqués par l'auteur sont dans tous les cas très concordants.

Les anciens auteurs qui se sont occupés de l'essence de citron avaient déjà isolé des fractions peu volatiles de cette essence un produit solide oxygéné, le camphre de citron, citraptène ou citroptène. Ce produit, extrait des résidus de distillation de l'essence par l'éther, recristallisé dans l'acétone et l'alcool méthylique, décoloré par le charbon animal en solution alcoolique étendue et finalement recristallisé dans ce véhicule, est en aiguilles incolores fondant à 146-147°. Il a été étudié par E. Schmidt (1). L'analyse conduit à la formule $C^{11}H^{10}O^4$ avec deux méthoxyles. Traité par la potasse fondante, il a donné de la phloroglucine et de l'acide acétique. Le brome en solution chloroformique donne un bibromure $C^{11}H^{10}Br^2O^4$. D'après ces résultats, le citroptène pouvait être envisagé comme une diméthoxycoumarine. L'hypothèse a été vérifiée par la synthèse. En partant de la phloroglucine, l'auteur a préparé un aldéhyde qui par condensation interne a fourni une dioxycoumarine. Le dérivé diméthylé fond à 146-147° et offre tous les caractères du citraptène. Ce dernier est donc représenté par le schéma :

```
              OCH³
               |
        H—/‾‾‾‾\—H
          |      |
          |      |—OCH³
         /\____/
        /      |
       O       CH
       |       ||
       OC  —   CH
```

Citronnelle. — La transplantation des variétés d'andropogon originaire des Indes ou de Ceylan dans les régions tropicales les plus diverses paraît avoir modifié la qualité de l'essence produite.

Sous le nom de *Java lemon olie*, le commerce reçoit depuis quelque temps une essence de citronnelle qui dévie de 10 à 14° à droite, tandis que l'essence des Indes est légèrement lévogyre. La teneur en géraniol est voisine de 50 °/₀, poids spécifique . 0,881 à 0,891. Elle contient du citronnellal gauche (2).

Une essence distillée à la Jamaïque, a donné comme caractéristiques : *d* . 0,895, pouvoir rotatoire — 4°,16′, teneur en géraniol 86,4 °/₀.

Une falsification fréquemment observée de l'essence de citronnelle consiste dans l'addition d'éther de pétrole. Parry et Bennett (3) ont analysé récemment une essence qui contenait 20 °/₀ d'alcool. Un essai de distillation décèle sans peine cette dernière fraude. Contre la première on emploie depuis longtemps la méthode d'essai proposé par Schimmel consistant à vérifier la solubilité de l'essence dans l'alcool à 80 °/₀. Un nouveau procédé plus précis a été récemment proposé par Kelway Bamber (4). L'auteur ajoute, à 2 centimètres cubes de l'essence à examiner, 2 centimètres cubes d'huile ou beurre de coco, agite pendant une minute avec 20 centimètres cubes d'alcool de poids spécifique 0,8273 (83 °/₀ d'alcool en poids) en maintenant le tout à une température de 30° C environ. Il passe l'émulsion obtenue dans un tube gradué qu'il essore durant 1 minute environ.

Avec l'essence pure, le volume de l'huile de coco séparée n'a pas augmenté ; au contraire, une addition d'essence de pétrole ou d'un autre adultérant insoluble dans l'alcool à 83 °/₀ (en poids) se documente par une augmentation correspondante du volume de l'huile. Il est toujours avan-

(1) *Arch. d. Pharm.*, CCXLII, (**1904**), p. 288. — (2) Schimmel. — *Bericht*, avril **1903**. — (3) *Chem. and Drugg*, LXIII (**1903**) 1061. — (4) *Chem. Soc.*, **1903**, p. 292.

tageux, pour la sûreté des conclusions, d'opérer comparativement avec un témoin, c'est-à-dire avec une essence de citronnelle pure, non falsifiée.

Les chimistes de Schimmel ([1]) trouvent plus commode et suffisamment exact le simple contrôle de solubilité dans l'alcool à 80 °/₀ (en volume). Ils le rendent plus sévère en exigeant que l'essence ne donne pas de séparation de gouttelettes surnageantes après avoir été additionnée de 5 °/₀ de pétrole russe. C'est ce pétrole qui est le plus communément importé à Ceylan et dans les districts producteurs des Indes. Or, ce pétrole est soluble, contrairement au pétrole de provenance américaine, jusqu'à concurrence de 5 °/₀ environ dans les mélanges d'essence et d'alcool.

Cochléaria. — Urban ([2]) a comparé l'essence de semences avec l'essence de feuilles du *cochléaria officinalis*. La teneur des semences en essence de moutarde butylique est de 0,48 à 0,49 °/₀. L'identité de l'isosulfocyanate de butyle obtenu a été établie par transformation en butylthio-urée fondant à 137°.

Cyprès. — Cette essence est employée depuis une dizaine d'années comme remède contre la coqueluche. Les chimistes de la maison Schimmel ([3]) ont isolé les constituants de cette essence dans le but de préciser par des essais thérapeutiques celui auquel serait due principalement l'efficacité de ce remède affirmée par plusieurs praticiens.

Déjà précédemment les mêmes auteurs avaient constaté dans l'essence de cyprès la présence de pinène *d* et isolé une substance cristallisée, le camphre de cyprès. Les constituants identifiés par cette nouvelle étude sont :

Le furfurol (traces), le camphène et le sylvestrène dextrogyres, le cymène, une cétone, deux alcools terpéniques, dont l'un probablement identique au sabinol extrait par Fromm de l'essence de sabine, le terpinéol *d* fondant à 35°, qui paraît exister sous forme d'éther acétique ou valérianique, enfin du cadinène lévogyre. L'étude du camphre de cyprès a conduit pour ce composé inodore, optiquement inactif, fondant à 86-87°, à la formule d'un alcool sesquiterpénique $C^{15}H^{26}O$ qui a été identifié avec le cédrol ou camphre de cèdre. Les résidus de distillation de l'essence contiennent de plus un composé non identifié, à odeur ambrée de laudanum.

Cresson du para. — (Spilanthes oleracea L.) Il est employé au Brésil comme antiscorbutique. L'extrait éthéré a fourni par distillation à la vapeur d'eau 0,27 °/₀ — rapportés à la plante sèche — d'une essence incolore à saveur âcre,

d . . . . = 0,847
$\alpha_{(D)}$ . . . . = + 1°,85

à la distillation, sous 35 millimètres de mercure, la plus grande part de l'essence passe entre 145 et 155°. Cette fraction contient un carbure $C^{15}H^{30}$ de poids spécifique 0,845, absorbant le brome en se colorant en bleu, puis plus tard en brun. Le produit d'addition $C^{15}H^{30}Br^2$ est une huile jaune épaisse, incristallisable.

Elémi. — A. Tschirch et A. Saal ont examiné les essences obtenues de deux variétés d'élémi.

Elémi du *Protium Caraña* ([4]) (Humboldt) récolté au Venezuela près de San-Fernando de Atabapo. Résine verdâtre dont l'odeur rappelle le fenouil, l'aneth et le citron, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène. La solution éthérée, agitée avec du carbonate d'ammonium, puis du carbonate de sodium, a fourni plusieurs acides :

Acide isocaréléminique $C^{40}H^{56}O^4$ fondant à 75°.
Acide caréléminique $C^{40}H^{50}O^4$ fondant à 215°.
Acide caréléminique $C^{57}H^{36}O^4$ fondant à 120°.

Comme les autres sortes d'élémi étudiées, celle-ci contient un alcool $C^{30}H^{50}O$, l'amyrène, fondant à 175°. Enfin les auteurs ont isolé une substance bouillant vers 170-172° qui possède à un haut degré l'odeur caractéristique de l'élémi.

De l'élémi *tacamahaca* du commerce, les auteurs ont extrait de 2 à 3 °/₀ d'une huile volatile de couleur jaunâtre, à odeur particulière, aromatique, qu'ils ont fractionnée, mais dont ils n'ont jusqu'ici identifié aucun des constituants ([5]).

Erythroxylon monogymum (Roxburg). Les chimistes de la maison Schimmel ([6]) ont distillé le bois de cette érythroxylée dont ils ont obtenu 2,56 °/₀ d'une huile épaisse qui s'est prise en une masse cristalline collante, dont l'odeur rappelle celle du bois de gayac, plus légère que l'eau, soluble dans son volume d'alcool à 90 °/₀ avec un trouble qui disparaît par addition d'un excès de solvant.

---

(1) *Bericht*, avril **1904**.
(2) *Arch. d. Pharm.*, CCXLI (**1903**), 691.
(3) *Bericht de Sch.*, avril et octobre **1904**.
(4) Comme origine de l'élémi des antilles, Humboldt cite l'Icica Caraña (Caragne). La description de sa résine se rapproche beaucoup de celle de Tschirch.
(5) *Arch. der Pharm.*, **1904**, p. 362.
(6) *Bericht* d'avril **1904**.

Ils ont isolé un composé cristallisé qui, après 2 cristallisations dans l'éther de pétrole, fond à 117–118°. L'analyse conduit à la formule $C^{20}H^{32}O$. Pouvoir rotatoire spécifique, en solution chloroformique à 13 % = + 32°28'.

Ce composé est un alcool dont l'éther acétique fond à 72–73°C.

Eupatorium capillifolium. — Les mêmes auteurs ont examiné l'essence distillée de la plante fleurie (*Dog. Fennel,* famille des composites, originaire de Virginie). Elle est riche en phellandrène.

Eucalyptus. — L'importance de la production en essence d'eucalyptus va toujours en croissant. La seule province de Victoria en exporte environ 250 tonnes par an. La production du Portugal et de l'Algérie, bien que faible en comparaison de l'australienne, se chiffre cependant par quelques milliers de kilogrammes. C'est l'*eucalyptus*, variété *globulus* qui fournit la majeure partie de cette essence ; mais de nombreuses autres variétés sont localement exploitées et distillées en Australie. Le dernier bulletin de Schimmel porte une liste de 109 essences d'eucalyptus divers, collectionnées par Baker et Smith, directeurs du musée technologique de Sidney, avec indication des rendements moyens et des constituants reconnus pour chacune des variétés. Nous reproduisons ce document en raison de son intérêt. C'est le tableau d'ensemble le plus complet qui ait été publié sur ce sujet (Voir plus loin).

Le classement botanique de ces nombreuses variétés d'eucalyptus n'est pas sans offrir de sérieuses difficultés. Baker et Smith ont cru résoudre la question en classant les variétés en première ligne d'après la nature et les proportions des constituants chimiques des essences qu'elles fournissent. J.-H. Maiden s'élève contre cette méthode de classification ; les caractères invoqués par le botaniste doivent être avant tout morphologiques (1) ; mais la question de principe rencontre dans l'application de grosses difficultés. Les termes de passage d'une variété à l'autre sont en certains cas très nombreux ; la nature est saisie en plein travail de transformation et les différences d'un type à l'autre sont quelquefois si menues qu'elles échappent à la classification.

Gildemeister et Hofmann, ont isolé en 1888, de l'essence d'*eucalyptus odorata*, un aldéhyde qu'ils ont identifié avec l'aldéhyde cuminique. Smith et Baker pensent que cet aldéhyde, qu'on rencontre dans l'essence de quelques autres variétés, notamment dans *e hemiphloia*, n'est pas l'aldéhyde cuminique mais bien un aldéhyde à odeur voisine plus riche de 2H, de formule $C^{10}H^{14}O$ auquel ils donnent le nom d'aromadendral. Un nouvel examen de l'*e odorata* a confirmé (2) que cette essence contient bien de l'aldéhyde cuminique, avec une petite quantité d'un autre aldéhyde gras qui, toutefois, n'est pas identique à l'aromadendral de Baker et Schmith.

Un travail sur les propriétés thérapeutiques des essences d'eucalyptus, en particulier sur leur valeur antiseptique, a été présenté par Cuthbert Hall, à l'institut pathologique de l'Université de Sydney (3). Les expériences ont porté également sur les principaux constituants actuellement isolés de ce groupe d'essences.

Comme antiseptique, l'eucalyptol (cinéol), l'un des constituants les plus répandus, est aussi le moins actif. Le bacillus coli communis, tué en 10 minutes par l'aromadendral, en 40 minutes par le phellandrène ou la pipéritone, composé à odeur de menthe rencontré dans plusieurs eucalyptus (voyez le tableau), résiste pendant 1 heure 1/2 à l'eucalyptol.

L'action antiseptique des essences d'eucalyptus est exaltée par l'ozonisation ou plus exactement par la formation de peroxydes organiques et d'eau oxygénée concomitante à l'oxydation de ses terpènes, en particulier du phellandrène et de l'aromadendrène.

Les principales indications de l'essence d'eucalyptus, d'après les médecins australiens et anglais, sont :

En *inhalations* contre la diphthérie, la scarlatine, la coqueluche, le catarrhe bronchique, la pneumonie, l'influenza.

En *frictions* contre le rhumatisme.

En *injections sous-cutanées*, contre la septicémie, l'érysipèle, etc.

En *potions*, per os, contre la bronchite, la phtisie, la scarlatine. L'essence est peu active contre la malaria qui combat, au contraire, efficacement l'infusion des feuilles (*e globulus*). La même infusion rend de bons services dans le traitement du diabète.

L'eucalyptol n'est pas toxique ; des doses journalières de 10 grammes ont pu être supportées pendant longtemps sans troubles notables.

---

(1) Divers mémoires dans le *Bulletin de la Soc. royale et de la Soc. Linnéenne de la Nouvelle Galles du Sud.*

(2) *Bericht de Sch.*, octobre **1903**.

(3) *Ibid.*, octobre **1904**, p. 33. *On eucalyptus oils especially in relation to their bartericidal power.*

Tableau des constituants des essences d'eucalyptus indiquant l'origine botanique des essences, le rendement, etc.

Nom botanique	Nom indigène	Localités de provenance	Rendement moyen en essence %	Principaux constituants
E. tessellaris	Moreton Bay Ash	Narrabri	0,151	Pinène, sesquiterpène.
E. trachyphloia	Bloodwood	Murrumbo	0,199	Pinène, sesquiterpène.
E. eximia	White blood wood	Springwood	0,462	Pinène.
E. botryoides	Bastard Mahogany	Milton	0,086	Pinène *d.*
E. robusta	Swamp Mahogany	La Pérouse	0,161	Pinène.
E. saligna	Blue Gum	Gosford	0,241	Pinène.
E. nova anglica	Black Peppermint	Walcha	0,51	Terpènes.
E. umbra	Stringybark	Lismore	0,1615	Pinène et éthers acétiques
E. dextropinea	Stringybark	Barber's Creek	0,798	Pinène *d.*
E. Wilkinsoniana	Small Leaved stringybark	id.	1,01	Pinène *l.*
E. laevopinea	Silver Top stringybark	Rylstone	0,66	Pinène *l.*
E. Bauerleni	Brown Gum	Monga	0,328	
E. propinqua	Grey Gum	Woodburn	0,235	Terpènes dominants eucalyptol.
E. affinis	Black Box	Grenfel l.	0,259	
E. paludosa	Swamp Gum	Barber's Creek	0,197	
E. lactea	Spotted Gum	Ilford	0,557	Terpènes.
E. intertexta	Gum-Red Gum	Nyngan	0,395	Pinène, eucalyptol.
E. maculata	Spotted Gum	Currawang Creek	0,169	id.
E. quadrangulata	Grey Box	Milton	0,684	id.
E. conica	Box	Parkes	0,587	id.
E. Bosistoana	Box	Barber's Creek	0,968	id.
E. Eugenioides	White stryngybark	Canterbury	0,742	Terpènes, eucalyptol.
E. resinifera	Mahogany	Gosford	0,302	
E. polyanthema	Red Box	Pambula	0,825	Pinène, eucalyptol.
E. Behriana	Mallee Gum	Wyalong	0,614	
E. Rossi	Brittle Gum	Bathurst	0,65	Pinène, eucalyptol et piperitone.
E. pendula	Red Box	Nyngam	0,67	Pinène, eucalyptol.
E. dealbata	Cabbage ou Mountain Gum	Condobolin	0,856	Pinène, eucalyptol dominant.
E. rostrata var. borealis	River Red Gum	Nyngam	1,001	Pinène, eucalyptol.
E. maculosa	Spotted Gum	Bungendore	0,846	id.
E. camphora	Sallow	Delegate	0,836	Eucalyptol.
E. punctata	Grey Gum	Canterbury	0,781	*Pinène, eucalyptol.*
E. squamosa	Ironwood	National Park	0,643	
E. Bridgesiana	Apple ou Woollybutt	Ilford	0,619	Eucalyptol.
E. Goniocalyx	Mountain Gum	Monga	0,881	
E. bicolor	Bastard Box	Saint-Mary's	0,52	
E. viminalis	Bastard Box	Crookwell	0,701	Pinène, eucalyptol, aldéhyde benzoïque (?)
E. populifolia	Poplar Leaved Box	Nyngan	0,758	
E. longifolia	Woollybutt	Canterbury	0,535	
E. maideni	Blue Gum	Barber's Creek	1,304	Eucalyptol.
E. globulus	Blue Gum	Jenolan	0,745	
E. pulverulenta	Blue Gum	Bathurst	2,22	
E. cinerea	Argyle Apple	Barber's Creek	1,20	Eucalyptol et un peu d'éthers valérianiques.
E. cordata [1]		Tasmania	2,32	
E. Morrisii	Grey Mallée	Gerilambone	1,69	Eucalyptol.
E. Smithii	Gully Ash ou White Top	Monga	1,434	
E. sideroxylon	Red Flowering Ironbark	Liverpool	0,537	Pinène, eucalyptol.
E. cambagei	Bundi (Bastard Box)	Bathurst	0,735	Eucalyptol et un peu d'aromadendral.
E. polybractea	Blue Mallee	Wyalong	0,135	Eucalyptol et pinène.
E. dumosa	White Mallee	Coolabah	1,00	Terpènes, eucalyptol et aromadendral.
E. oleosa	Red or Water Mallee	Nyngam	0,97	Pinène, eucalyptol et aromadendral.
E. cneorifolia [1]		Kangaroo Island		Pinène, eucalyptol et aromadendral.
E. stricta	Mountain Mallee	Blue Mountains	0,494	Eucalyptol.
E. melliodora	Yellow Box	Rylstone	0,676	Pinène, eucalyptol phellandrène.
E. ovalifolia var. lanceolata	Rex Box	Camboon	6,579	Pinène, eucalyptol phellandrène.

(1) Toutes les localités indiquées dans cette liste à l'exception de celles marquées de ce signe, sont situés en Australie (Nouvelles Galles du Sud).

Nom botanique	Nom indigène	Localités de provenance	Rendement moyen en essence %	Principaux constituants
E. Risdoni (1)	Risdon or Drooping Gum.	Tasmania	1,348	Eucalyptol, phellandrène, piperitone.
E. punctata var. didyma.		Barber's Creek	0,402	Pinène, eucalyptol aromadendral.
E. gracilis	Mallee	Gunbar	0,901	Pinène, eucalyptol, aromadendral, terpènes dominants.
E. viridis	Green Mallee	Gerilambone	1,06	Terpène, aromadendral.
E. Woollsiana	Malle Box	Gerilambone	0,449	Aromadendral.
E. albens	Whyte Box	Rylstone	0,101	id.
E. hemiphloia	Box	Belmore	0,554	Pinène, eucalyptol, aromadendral
E. viminalis	Mauna Gum	Cadia	0,354	Phellandrène, eucalyptol.
E. rostrata	Murray Red Gum	Albury	0,299	Terpènes, eucalyptol, aromadendral, phellandrène.
E. ovalifolia		Rylstone	0,216	Pinène, eucalyptol, phellandrène.
E. Dawsoni	Slaty Gum	Bylong	0,172	Phellandrène, sesquiterpènes.
E. angophoroides	Apple Topped Box	Towrang	0,185	Terpènes et phellandrène.
E. fastigata	Cut Tail	Monga	0,263	Pinène, phellandrène, eudesmol.
E. macrorhyncha	Red Stringybark	Rylstone	0,272	Terpènes, eucalyptol, eudesmol.
E. capitellata	Brown Stringybark	Canterbury	0,103	Terpènes, eucalyptol
E. nigra	Black Stringybark	Woodburn	0,0295	Phellandrène.
E. pilularis	Blackbutt	Belmore	0,13	Terpènes et alcool inconnu
E. acmenoides	White Mahogany	Lismore	0,358	Terpènes et phellandrène.
E. fraxinoides	White Ash	Monga	0,985	Terpènes et phellandrène.
E. Fletcheri	Lignum vitæ	Thirlniere	0,352	Terpènes et phellandrène.
E. microtheca	Coolybah (Tangoon)	Narrabri	0,150	Terpènes et phellandrène.
E. haemastoma	Scribbly Gum	Barber's Creek	0,241	Phellandrène, sesquiterpène.
E. crebra	Narrow Leaved Ironbark.	Rylstone	0,159	Pinène, phellandrène, eucalyptol.
E. piperita	The Sydney Peppermint.	Gosford	0,627	Pinène. phellandrène, eucalyptol, eudesmol, piperitone.
E. amygdalina	Messmate	Moos Vale	3,393	Phellandrène, eucalyptol, piperitone.
E. vitrea	White Top Messmate	Crookwell	1,48	Phellandrène, eucaliptol.
E. Luehmanniana		National Park	0,289	Phellandrène.
E. coriacea	Cabbage Gum	Ilford	0,452	Phellandrène, piperitone.
E. Sieberiana	Mountain Cesb	Barber's Creek	0,421	Phellandrène, piperitone.
E. oreades	id.	Lawson	1,16	Phellandrène, piperitone.
E. dives	Broad Leaved Peppermint	Fagans Creek	2,233	Phellandrène, piperitone.
E. radiata	White Top Peppermint	Monga	1,641	Phellandrène, piperitone.
E. delegatensis	White Ash, Silver Top	Delegate Mountain	1,76	Phellandrène, piperitone.
E. obliqua	Stringybark	Monga	0,677	Phellandrène aromadendral.
E. stellulata	Lead Gum	Rylstone	0,293	Phellandrène.
E. macarthuri	Paddy River Box	Wingello	0,112	Acétate de geranyle.
E. virgata	id.	Springwood	0,283	Eudesmol.
E. patentinervis	Mahogany	Belmore	0,254	Terpènes, citral et un alcool encore inconnu.
E. apiculata		Berrima	0,296	Terpènes, piperitone.
E. citriodora	Citron Scented Gum	Sydney	0,546	Citronellal.

(1) Toutes les localités indiquées dans cette liste à l'exception de celles marquées de ce signe, sont situées en Australie (Nouvelles Galles du Sud).

(A Suivre)

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACCLIMATATION DES LEVURES AUX ANTISEPTIQUES

Par le Dr **Jean Effront**

En étudiant l'action des fluorures alcalins sur les ferments lactiques, buturiques, acétiques, ainsi que sur les différentes races de levure de bière [1], nous avons démontré que la dose toxique n'est pas une quantité stable, mais qu'elle dépend en partie des conditions physiques et chimiques du milieu et surtout du degré d'acclimatation. En cultivant les ferments en présence de quantités de fluorures graduellement plus élevées, on arrive à leur faire supporter des doses qui, sans acclimatation préalable, provoqueraient un arrêt des fonctions vitales. La dose toxique peut varier, suivant le degré d'acclimatation, dans les proportions de 1 à 50. Ces changements dans la sensibilité des cellules correspondent au développement d'une fonction qui leur est spéciale, et c'est dans ce développement que réside l'acclimatation.

Nous allons, dans le présent travail étudier d'aussi près que possible, le mécanisme de l'acclimatation aux antiseptiques : nous suivrons d'abord la voie par laquelle les cellules s'acclimatent aux fluorures, et nous étudierons ensuite, de plus près encore, le mécanisme de l'acclimatation à l'aldéhyde formique.

I. — Mécanisme de l'acclimatation des levures aux combinaisons fluorées.

Pour nous rendre compte des changements provoqués dans la cellule à la suite de ses passages consécutifs dans des milieux contenant des doses toujours croissantes de fluor, nous avons suivi la composition chimique des levures au cours des différentes phases de l'acclimatation. La méthode employée a été la suivante :

On introduit dans un ballon : 1 litre de moût de malt stérilisé, pesant 15 Ball, 5 grammes de levure de bière, exempte de ferments étrangers, et 200 milligrammes de fluorure d'ammonium. La fermentation est conduite à 30° ; à partir du moment où, par la perte de poids, on peut conclure à la disparition de la moitié du sucre fermentescible, on prélève 100 centimètres cubes de ce moût, qu'on verse dans 900 centimètres cubes de moût stérilisé, contenant la même proportion de fluorure d'ammonium que la première culture. On répète cette opération jusqu'à ce qu'on puisse constater que la disparition de la moitié du sucre prend, au maximum, 20 heures ; ce moment est considéré comme le terme final de l'acclimatation à une dose déterminée. Ensuite on double cette première dose de fluorure d'ammonium et lorsqu'on arrive au terme final de cette deuxième phase d'acclimatation, on continue, en opérant de la même manière, avec des doses graduellement plus élevées, jusqu'à la dose de 3 grammes par litre. Avec les levures récoltées à différentes phases d'acclimatation, on fait chaque fois, une nouvelle culture dans des moûts exempts de fluor et les levures obtenues sont analysées au point de vue de leur teneur en azote, cendre et chaux. Les résultats obtenus sur les levures desséchées se trouvent consignés dans le tableau suivant :

Nos des essais	Degré d'acclimatation milligrammes AzH^4F par litre	Azote	Cendre	Teneur en chaux
1	0	7,1	5,2	1,65
2	200	6,5	5,15	1,73
3	400	6,9	5,37	2,18
4	900	7,3	5,31	2,31
5	800	7,7	5,62	2,57
6	1 000	6,6	5,73	2,42
7	1 250	»	5.90	2,61
8	1 500	»	6,6	2,46
9	1 750	»	6.2	3,1
10	2 000	»	6,95	3,48
11	2 200	»	7,2	3,31
12	2 400	7,4	8,3	4,15
13	2 600	7,1	8,5	4,21
14	2 800	6,9	8,81	4,00
15	3 000	»	8,7	4,11

(1) De l'influence du fluor sur l'accroissement et le développement des levures de bière (*Moniteur Scientifique* 1891, p. 254).

Etude sur les levures, *Moniteur Scientifique*, 1891, p. 1 136.

Sur les conditions que doivent présenter les solutions fermentescibles pour que les levures produisent le maximum d'effet, *Moniteur Scientifique*, 1892, p. 81-192.

Sur certaines conditions chimiques de l'action des levures de bière. Comptes rendus 1902.

Influence de l'antiseptique sur les ferments, *Moniteur Scientifique* 1894, p. 562-743.

Ces expériences ont donné des résultats négatifs pour la variation en azote. La teneur en azote reste sensiblement la même après l'acclimatation : les levures qui avaient au début 7,1 d'azote accusent la même teneur après l'acclimatation à 2 600 milligrammes (1).

La teneur des levures en cendres augmente au fur et à mesure de l'acclimatation. Nous voyons monter les cendres de 5,2 à 8,7, quand on arrive à des doses maximum de fluor. En même temps que les cendres. la teneur en chaux augmente, et va de 1,65 à 4,21. Ce phénomène de l'augmentation de la matière minérale totale et surtout de la chaux, qui n'est pas un élément indispensable de la levure, nous a semblé si significatif, que nous y avons rattaché directement l'explication du mécanisme même de l'acclimatation.

La cellule de levure mise en présence de l'antiseptique accumule la chaux, qui va l'aider à neutraliser l'action toxique de la partie de fluor qui pénètre en elle par voie d'osmose. L'acclimatation résultera uniquement du développement de la propriété, déjà préexistante, mais avec moins d'intensité, de puiser la substance minérale de la solution ambiante, et en même temps de l'augmentation d'affinité de la cellule pour la chaux. C'est donc, en résumé, par une nutrition minérale forcée que la cellule combat l'influence néfaste des fluorures.

Cette manière de voir trouve un appui dans ce fait que la teneur en substance minérale diminue dans la levure acclimatée, au fur et à mesure qu'on cherche à la reproduire dans des moûts ordinaires ; la diminution de teneur en salins correspond à une dégradation d'acclimatation.

Ainsi les levures reproduites dans 60 cultures successives, en présence de 2 000 milligrammes de AzH^4F supportent deux passages dans le moût ordinaire sans perdre leur propriété de fermenter à nouveau des moûts contenant les doses initiales de fluor ; après dix passages dans le moût ordinaire ces levures sont déjà très sensibles à la présence de 1 000 milligrammes de fluor, et après 20 cultures la dose maximum qu'elles supportent n'est plus que de 400 milligrammes. Arrivée à ce point du travail, la teneur en cendres de la levure est de 5,7, celle en chaux de 2,2, ce qui prouve bien que la diminution de résistance aux antiseptiques a marché de pair avec une sensible perte de teneur en salins, de la levure.

Le rapport existant ainsi entre la teneur en chaux de la levure et son degré d'acclimatation ressort clairement aussi d'une expérience d'acclimatation, dans laquelle nous avons remplacé le moût de grain par une solution de saccharose additionnée de phosphate d'ammoniaque et de cendres de levure.

L'acclimatation au fluor se fait très difficilement dans ces conditions ; arrivées à la dose de 500 milligrammes, les levures s'épuisent petit à petit et finissent par succomber complètement. Toutefois la dose de fluor peut-être considérablement augmentée si l'on ajoute aux sels nutritifs une faible quantité de sel de chaux : c'est ainsi que si on ajoute 1 gramme de chlorure de calcium par litre de liquide nutritif, l'acclimatation marchera jusqu'à la dose de 1 500 milligrammes de fluor.

Cette différence dans la sensibilité de la cellule ne peut être attribuée à l'élimination, dans la solution sucrée, de fluor sous forme de sel de chaux. car la quantité de chaux introduite est insuffisante pour transformer toute la quantité de fluor ; de plus, dans la solution sucrée, et en présence de la grande dilution, la formation de fluorure de calcium est toujours très incomplète. Il faut donc que l'action favorable de la chaux soit attribuée à l'affinité de la levure pour cet élément.

II. — De l'acclimatation des levures à l'aldhéhyde formique.

La levure de bière fermente dans un moût de malt additionné de 50 à 100 milligrammes par litre, d'aldéhyde formique. La levure de fermentation haute ainsi que celle employée pour la panification sont moins sensibles à la présence d'aldéhyde que la levure de fermentation basse.

L'action de l'aldéhyde à la dose ci-dessus se manifeste d'abord par le retard dans le début de la fermentation et ensuite par la diminution de rendement en levure. Avec une dose de 50 milligrammes, le retard dans le début de la fermentation est 12 à 24 heures ; avec 75 à 100 milligrammes, la fermentation ne commence souvent qu'après 48 heures. La sporulation des cellules ne commence que lorsque la fermentation est déjà très avancée et coïncide souvent avec le moment où l'hydrate de carbone assimilable est presque complètement épuisé.

Le moût de malt additionné d'une dose de 1 500 milligrammes d'aldéhyde peut rester en pré-

(1) Ces résultats sont peut-être attribuables à la circonstance que l'analyse a été faite pour des levures reproduites dans des moûts sans fluor ; ce passage a pu effacer le caractère primitif de la levure. Mais ce mode d'opérer a été choisi pour deux raisons : 1° les caractères propres à l'acclimatation sont justement ceux que n'altère pas ce premier passage dans le moût ordinaire ; 2° en présence de fluor on fausserait complètement les résultats de l'analyse des cendres, à cause de la précipitation qui se produirait dans le moût.

sence de levures non acclimatées, pendant des semaines entières, dans l'étuve à 30° sans que la fermentation se déclare ; par un séjour prolongé dans un tel milieu, la levure s'épuise et finit même par ne plus pouvoir se développer dans des moûts exempts d'aldéhyde. Cependant cette dose qui paraît être mortelle pour la cellule ne produit pas toujours ce néfaste effet, car en acclimatant progressivement la levure à l'aldéhyde, c'est-à-dire en introduisant graduellement des quantités d'aldéhyde de plus en plus élevées dans le moût, nous parvenons à cultiver régulièrement les levures en présence de cette dose massive d'antiseptique.

On peut se rendre compte du progrès d'acclimatation en suivant la rapidité de plus en plus grande de la fermentation et le rendement de levure en présence d'une dose de 1 000 milligrammes d'aldéhyde : une levure produite dans un moût contenant 200 milligrammes d'aldéhyde formique par litre reste 10 à 12 heures sans fermenter en présence d'une dose de 1 000 milligrammes, tandis qu'elle fermenterait une heure seulement après son introduction dans un moût exempt de cet antiseptique. Le retard dans la fermentation est, dans le cas présent, d'au moins 9 heures et, au fur et à mesure qu'avance l'acclimatation, cet écart se réduit : il est de 6 à 5 heures avec la levure acclimatée à 500 ou 700 milligrammes d'aldéhyde, et plus la dose d'aldhéhyde s'élève, plus l'écart se rapproche du 0. Cet écart peut être suivi avec plus de précision si on mesure le temps que mettent deux fermentations comparatives pour arriver aux mêmes chutes.

Pour ces sortes d'essais, nous employons un moût de grain de 15 Balling et une quantité de levure correspondant à 5 grammes par litre. Comme point de comparaison nous prenons le moment où le moût est descendu de 15 à 14. Pour la production de levure, on observe une marche analogue à celle de l'atténuation : les levures cultivées en présence de 75 milligrammes d'aldéhyde formique ne donnent point de récolte appréciable en présence de 250 milligrammes ; la levure acclimatée à 200 milligrammes donne déjà une reproduction en présence de 225 milligrammes et le rendement en levure se rapproche du rendement normal, quand on est arrivé à acclimater la levure à 300 milligrammes. On se rend compte également du progrès de l'acclimatation, en suivant le degré de résistance des levures aux ferments étrangers : un moût de grain, ensemencé avec une culture de ferment lactique, et additionné de 1 500 milligrammes d'aldéhyde formique et de levure non acclimatée se conserve des mois sans que le ferment se développe. Si, au contraire, on emploie de la levure acclimatée, le ferment lactique se développe et cela d'autant plus rapidement que l'acclimatation est plus avancée. Cette particularité se fait sentir plus spécialement quand on travaille avec des moûts non stérilisés. Un moût de grain additionné de 50 milligrammes d'aldéhyde et de levure non acclimatée fournit une fermentation alcoolique très pure. L'aldéhyde agit dans ce cas comme antiseptique. Les ferments étrangers n'arrivent pas à se développer, et seule la levure donne un travail normal.

Placée dans les mêmes conditions la levure acclimatée à l'aldéhyde va favoriser l'acidification du moût, dans lequel se développeront les ferments lactiques, butyriques, acétiques. Cette infection en présence d'aldéhyde est d'autant plus curieuse que la levure accclimatée fermentant plus rapidement devrait offrir une résistance beaucoup plus grande aux ferments étrangers que la levure non acclimatée. Cette non-résistance a attiré tout spécialement notre attention parce que sur ce même point l'acclimatation aux fluorures nous avait donné des résultats tout opposés. La présence de levure acclimatée au fluor dans du moût contenant du fluor n'affaiblit point sa force de résistance aux ferments étrangers ; tout au contraire, elle favorise le pouvoir de l'antiseptique. Ainsi pour qu'une culture de ferment lactique ne se développe pas dans un moût de grain, il faut une dose d'au moins 100 milligrammes de fluorure d'ammonium ; si on introduit dans ce même moût de la levure acclimatée au fluor, on peut réduire à 50 la dose de fluor sans craindre le développement de ferments étrangers.

Cette différence dans l'action de nos deux levures acclimatées est très caractéristique ; elle peut s'expliquer par le mécanisme différent de l'acclimatation aux fluorures et à l'aldéhyde formique. L'acclimatation au fluor consiste, nous l'avons vu, dans l'élimination, sous forme de sels insolubles, de la faible partie d'antiseptique absorbée par les cellules. Les quantités de fluorures éliminées par cette voie étant très faibles, le milieu ambiant garde sa force de résistance aux ferments étrangers tandis que dans l'acclimatation à l'aldéhyde formique, les substances toxiques sont détruites non seulement dans l'intérieur de la cellule, mais dans tout le milieu ambiant.

III. — Sur la destruction de l'aldéhyde formique par la levure de bière.

Pour justifier l'hypothèse que nous venons d'émettre sur le mécanisme de l'acclimatation des levures à l'aldéhyde formique, il est nécessaire de s'appuyer sur des preuves irrécusables, démontrant clairement que la destruction de l'aldéhyde est bien due à la présence de la levure. Cette démonstration est résumée dans le tableau qui va suivre.

Pour la recherche d'aldéhyde nous nous sommes servis de la méthode de Trillat [1] quand il

(1) Trillat. — Oxydation des alcools par l'action du contact. C. Naud, éditeur, Paris.

s'est agi de sa détermination qualitative et de celle de Grutzner [1] pour sa détermination quantitative.

Le moût de grain employé dans ces expériences a une densité de 17 balling, une teneur en azote de 131 milligrammes °/₀. Après un séjour de 100 heures dans le bain à 30° centigrades, on a prélevé, de chaque flacon, un échantillon de 200 centimètres cubes et on a distillé en présence de sulfate de soude et de 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal. La distillation a été poussée jusqu'à consistance sirupeuse, puis on a ajouté 50 centimètres cubes d'eau et l'on a distillé à nouveau.

Le distillat a été recueilli dans un ballon contenant 50 grammes de solution de nitrate d'argent décinormal, 1 gramme de chlorate de potasse et 10 centimètres cubes d'une solution diluée d'acide nitrique.

Avant de doser l'argent, on a maintenu le distillat dans un flacon bouché à l'éméri, pendant deux heures au bain-marie à l'ébullition.

Nos des essais	Nature du liquide	Teneur en formol par litre milligrammes	Quantité levure grammes	Aldéhyde formique trouvé après 100 heures par litre milligrammes	Aldéhyde formique disparu par litre milligrammes
1	1 litre eau	1 025	0	995	30
2	»	1 025	5	1 010	15
3	1 litre moût grain	1 025	0	875	150
4	»	1 250	0	1 110	140
5	»	1 500	0	1 345	155
6	»	1 025	5	16	1 009
7	»	1 250	5	36	1 214
8	»	1 500	5	12	1 488
9	»	1 025	5 } levure 1/2 h. à 90°	850	175
10	»	1 500	5 } levure 1/2 h. à 90°	1 380	120

Dans l'essai n° 1, un litre d'eau contenant 1025 milligrammes d'aldéhyde formique est maintenu pendant 100 heures à la température de 30°. La quantité d'aldéhyde trouvée après ce séjour dans le bain est de 995, soit une perte de 30 milligrammes. Cette perte très peu considérable fait ressortir la valeur de la méthode employée dans l'analyse.

Par l'essai n° 2, nous pouvons nous rendre compte de la nullité de l'influence d'une levure non acclimatée sur une solution de formol.

Dans le moût de grain l'aldéhyde se conserve moins bien que dans l'eau. Les pertes sont cependant encore relativement faibles et, d'après les expériences 3, 4, 5, on peut conclure que la disparition de l'aldéhyde se trouve en rapport direct avec la teneur en azote du moût : la quantité d'aldéhyde disparu n'augmente point en rapport de l'augmentation de la dose d'aldéhyde versée dans le moût ; en effet, en présence de 1025 milligrammes on a perdu 150 milligrammes, en présence de 1250, 140 seulement.

Les essais 9 et 10 nous montrent que la levure maintenue 1/2 heure à 90° devient inactive au point de vue de la destruction de l'aldéhyde : la dose disparue en présence de la levure morte est sensiblement la même que celle disparue dans des moûts sans levure.

Les essais 6, 7, 8 nous montrent l'action de la levure fraîche non acclimatée. Cette action est très énergique : des 1025 milligrammes contenus dans le moût on ne retrouve, après 100 heures que 16 milligrammes seulement ; de 1500 on n'en retrouve que 12. Dans l'essai 8 la quantité d'aldéhyde disparu est donc 1488 milligrammes.

La fermentation, dans les essais 6, 7, 8 est très incomplète et la levure ne s'étant pas multipliée, la destruction de l'aldéhyde ne peut pas être attribuée à la formation de cellules nouvelles. La teneur en azote des 5 grammes de levure correspond à 105 milligrammes ; la disproportion entre les matières albuminoïdes de la levure et l'aldéhyde disparu écarte l'hypothèse d'une combinaison entre ces matières et l'aldéhyde. Du reste nous avons démontré que la levure n'agit pas sur l'aldéhyde contenu dans un liquide aqueux et que la levure morte est sans action sur l'aldéhyde formique contenu dans un moût de grain ; il s'ensuit que l'action manifeste de la levure fraîche ne peut pas être attribuée à une réaction chimique des substances inertes, et qu'elle entre plutôt dans le domaine des phénomènes de digestion sur lesquelles nous reviendrons dans un des chapitres suivants.

(1) Grutzner. — *Archiv. de pharm.*, **1896**, 634.

IV. — Mécanisme de l'acclimatation des levures à l'aldéhyde formique

L'action de la levure sur l'aldéhyde formique étant démontrée, nous allons à présent suivre de plus près le mécanisme de l'acclimatation.

Pour ce faire, étudions la marche de la destruction de l'aldéhyde par la levure acclimatée à différents degrés : dans un litre de moût à 15 Balling, on introduit 5 grammes de levure non acclimatée, 700 milligrammes d'aldéhyde ; on laisse fermenter en vase ouvert, à la température de 28 centigrades. De temps en temps on prélève un échantillon, duquel on détermine la densité, l'acidité et la teneur en aldéhyde. On répète ce même essai, et dans les mêmes conditions d'aération et de température, avec la levure acclimatée.

Dans la marche de fermentation et dans le dosage d'aldéhyde des essais parallèles nous trouverons des données pour la théorie de l'acclimatation.

Voici, dans le tableau ci-dessous, les chiffres obtenus dans trois essais parallèles.

Nos	Degré de l'acclimatation de la levure	Doses d'aldéhyde		Densité, Balling	Acidité acide formique par litre grammes	Aldéhyde trouvé	Aldéhyde disparu
Série I							
1	Fermentation avec levure non acclimatée	700 milligr. par litre	au début	15	0.46	620	80
2			après 24 h.	15	2,30	460	240
3			» 48 h.	14,8	2,35	292	408
4			» 72 h.	13		180	520
5			» 86 h.	7		70	630
6			» 110 h.	5	2,60	30	270
Série II							
1	Fermentation avec levure acclimatée à 250 milligr. par litre	1,025 gr. par litre	au début	15	0,46	970	55
2			après 6 h.	15	2,1	790	235
3			» 12 h.	14,7	2,3	550	475
4			» 18 h.	14,1		280	745
5			» 32 h.	7,1		50	975
6			» 44 h.	5	2,6	20	1 005
Série III							
1	Fermentation avec levure acclimatée à 1 gramme par litre	1,5 gramme par litre	au début	15	0,86	1 380	120
9			après 3 h.	15	1,95	1 110	390
3			» 6 h.	14,8	2,1	910	590
4			» 12 h.	14,1		630	870
5			» 18 h.	13,9		350	1 150
6			» 22 h.	8		250	1 250
7			» 34 h.	5	2,6	10	1 490

La dose de 700 milligrammes d'aldéhyde (série 1) produit une actiontrès prononcée sur la levure non acclimatée ; pendant les 48 premières heures, la densité du moût n'a pour ainsi dire pas changé. Après 72 heures le liquide accuse encore 13 Balling, densité. Dès ce moment la fermentation marche avec une certaine vigueur et elle est terminée après 110 heures.

La rubrique « aldéhyde disparu » nous montre que la destruction d'aldéhyde se fait indépendamment de la fermentation alcoolique : après les premieres 24 heures on constate une disparition de 240 milligrammes (n° 2, série I) d'aldéhyde disparu, et cela avant que la fermentation ne se déclare. Après 72 heures, on remarque 520 milligrammes disparus et au moment où la fermentation marche régulièrement on ne trouve plus qu'une petite quantité d'aldéhyde dans le moût.

En présence de levure acclimatée la fermentation est beaucoup plus rapide : ainsi avec une levure acclimatée à 250 milligrammmes (série II) on fermente à fond, en 44 heures un moût, contenant au début 1,025 gr. d'aldéhyde formique. On arrive au même résultat en 34 heures, avec une levure acclimatée à 1 gramme (par litre) pour un moût dans lequel on a ajouté une plus forte dose encore d'aldéhyde, et cela parce que la destruction de l'aldéhyde se fait d'autant plus rapidement, que la levure est acclimatée à une dose plus élevée :

La levure non acclimatée a détruit	408 mill. aldéhyde	en	48	heures
La levure acclimatée à 250 mill. a détruit . . .	1 005	»	44	»
» » 1 0000 » . . .	1 490	»	34	»

Il est à remarquer que l'action des levures sur l'aldéhyde s'exerce toujours indépendamment de leur pouvoir fermentescible ; pour la levure acclimatée comme pour celle qui ne l'est pas, la destruction de l'aldéhyde précède toujours la fermentation ; c'est ainsi que dans la série II, après

les 12 premières heures la densité du liquide n'a presque pas varié, tandis que la teneur en aldéhyde est descendue de 1025 à 350.

Dans la série III, après 6 heures on constate une disparition de 590 milligrammes d'aldéhyde et une densité de 14,8.

Le fait que la destruction de l'aldéhyde précède la fermentation avec levure acclimatée ou non, peut être interprété comme preuve que la dose toxique reste la même, pour ces deux genres de levure et que l'acclimatation réside uniquement dans le développement d'une fonction qui facilite la destruction rapide de l'aldéhyde.

On peut justifier cette manière de voir en comparant la dose d'aldéhyde restant dans le moût au moment où la fermentation alcoolique se déclare.

La dose toxique variant fort peu avec l'acclimatation, la fermentation doit donc commencer en présence d'une quantité d'aldéhyde à peu près la même, pour l'une ou l'autre des levures acclimatées ou non.

Les données fournies dans les séries 1, 2, 3 paraissent être très favorables à cette hypothèse. Choisissons dans ces trois séries le moment où la fermentation devient rapide et se rapproche d'un travail normal.

	Aldéhyde restant milligrammes	Aldéhyde disparu milligrammes
Série I. après 72 heures	180	520
» II, » 18 »	280	745
» III, » 18 »	350	1 150

La dose d'aldéhyde présent, dans le moût au moment où la fermentation devient régulière varie de 180 à 350 milligrammes, variation relativement peu importante si l'on considère les teneurs très différentes du moût en aldéhyde au moment où l'on a introduit la levure. La rapidité avec laquelle la destruction de l'antiseptique marche en présence de levure acclimatée nous indique que la destruction de l'aldéhyde ne se produit pas uniquement à l'intérieur des cellules, mais que le principe actif se répand aussi des cellules à l'extérieur.

Dans la série III, on voit combien est rapide la destruction de l'aldéhyde.

Après les trois premières heures 390 milligrammes d'aldéhyde ont déjà disparu.

Les essais faits avec des levures acclimatées à des doses plus élevées ont encore démontré que la réaction peut être accélérée.

La levure acclimatée à 2 grammes détruit. . . . . . 680 mill. en 2 heures
» » 3 » » . . . . 820 » »

L'étude de la substance active intervenant dans la destruction de l'aldéhyde formique fera l'objet d'une publication ultérieure.

Conclusions

1° L'acclimatation des levures aux antiseptiques se manifeste par une transformation de la substance toxique, qui est rendue inactive ;

2° La transformation de la substance toxique se produit grâce au développement d'une fonction spéciale, existant déjà dans la cellule avant l'acclimatation ;

3° Par l'acclimatation des levures aux fluorures, le groupe fonctionnel du protoplasma qui préside à l'alimentation minérale, se trouve exalté ; la cellule s'enrichit de plus en plus en substance minérale et la chaux qui apparaît joue à l'intérieur de la cellule, le rôle d'antitoxine en insolubilisant le fluor sous forme de sel de chaux ;

4° Suivant la conception d'Ehrlich sur la matière organisée, on doit admettre l'existence dans les molécules du protoplasma des levures non acclimatées un groupe fonctionnel oxydant ayant une activité spécifique sur l'aldéhyde. Par l'acclimatation des levures au formol, la cellule est amenée à une production très intensive de ce principe oxydant qui apparaît jusque dans le milieu ambiant ;

5° Le phénomène qu'on a observé dans l'acclimatation des levures aux antiseptiques ressemble sous beaucoup de rapports, aux manifestations se déclarant dans l'organisme animal par l'introduction de substances iminogènes.

Cette analogie est tout particulièrement frappante dans le cas d'aldéhyde : le principe oxydant qui se développe joue le rôle d'anticorps. L'oxydation qui intervient dans cette réaction se fait à l'aide soit d'air atmosphérique, soit de l'oxygène des substances contenues dans le milieu ; la substance active produite par l'acclimatation joue le rôle de la sensibilisatrice élective, sans laquelle l'oxydation ne se produit pas.

Bruxelles, institut de fermentation.

SUR L'EXISTENCE ET LE ROLE DES FONCTIONS MERCAPTAN DANS LES COULEURS SULFURÉES DIRECTES

Par **M. Raymond Vidal**

La solubilité des couleurs sulfurées directes dans les sulfures alcalins est en général attribuée à la présence de fonctions mercaptan, si bien que le prof. Schultz, de Munich (*Chemie des Steinkohlenteers*, t. II, p. 407), me reproche de n'avoir pas prévu ces fonctions dans mon schéma de constitution.

AzH S AzH

HO OH

S AzH S

et que M. Richard Meyer (*Jahrbuch der Chemie*, 1902, p. 468) tout en accordant au noir Immédiat du brevet allemand 103861, suivant mes indications, la constitution d'un noir Vidal de paramidophénol, orthodiamide, lui adjoint en plus des fonctions SH.

Az AzH^2 S AzH^2 Az

SH SH

O O

SH S AzH S SH

Mais si, en ce qui concerne le produit du brevet allemand 103861 et le noir Vidal de paramidophénol obtenus par le sulfure de sodium et le soufre, ces auteurs peuvent être particulièrement dans le vrai, il faut se garder de généraliser leur remarque et de considérer les groupes mercaptan comme éléments essentiels des couleurs au soufre déterminant la solubilité dans les sulfures alcalins.

D'ailleurs tous les auteurs n'ont pas conçu les couleurs sulfurées directes avec des groupes SH, et Wahl (*Moniteur scientifique*, décembre 1903, p. 888) enregistre comme vraisemblable pour les bleus au soufre la constitution suivante :

Az Az

S — S

AzR^2 O O AzR^2

S S

ne comportant pas de groupes SH et sauf la double liaison S—S coïncidant avec le schéma que j'ai précédement donné.

En réalité, les couleurs au soufre peuvent comporter accidentellement des groupes mercaptan, dans ce cas, leur nuance passe du noir bleu ou du bleu au noir vert, ou au vert modifiables, par l'oxydation ou toute autre cause d'élimination ou de transformation des fonctions SH, et elles ne tirent qu'exceptionnellement leur qualité de solubilité de la présence de ces groupes.

Ce fait est des plus faciles à vérifier. En effet, sauf le cas particulier de colorants à qui des fonctions uniquement basiques ne permettent de présenter la solubilité en sulfures alcalins que par l'addition des groupes SH, les colorants renfermant des fonctions phénoliques sont d'eux-mêmes directement plus ou moins solubles et leur solubilité est en raison directe du nombre de leurs fonctions OH.

Il faut remarquer qu'il n'est question ici que de colorants obtenus dans des conditions de fusion au soufre seul où la fixation des groupes SH est impossible.

Ainsi à l'encontre de son analogue de paraphénylènediamine, qui ne devient soluble que par

traitement avec Na^2S à haute température par fixation de fonctions mercaptan, le produit de fusion du paramidophénol, avec les quantités de soufre strictement nécessaires pour fournir les seules liaisons thiaziniques, se dissout à froid dans le sulfure de sodium dilué et dans cet état donne des teintures directes noir bleu ou bleues.

Par contre, si ce colorant est porté à haute température avec les sulfures alcalins, il vire au noir vert et au vert et devient identique au produit obtenu avec le paramidophénol ou ses générateurs, par fusion au soufre et au sulfure de sodium. Dans ce cas, l'oxydation ramène la nuance au noir bleu ou au bleu.

En présence de ces faits, il paraît donc bien établi que le seul effet à attribuer aux fonctions mercaptan est le verdissage des couleurs sulfurées et non leur solubilité dans les sulfures alcalins.

D'autres preuves viennent encore le confirmer, notamment les qualités des trois principales couleurs au soufre, le noir Vidal de paramidophénol ou d'amidoxydiphénylamine, le noir Immédiat ou de diamidoxydiphénylamine, le noir Vidal de diamidophénol (noir T au soufre ou de triamidooxydiphénylamine. On remarque, en effet, dans celles-ci, que la faculté de verdir par le chauffage en milieu de sulfures alcalins décroît proportionnellement au nombre des substitutions ou inversement croît en raison directe du nombre des places libres où SH peut se fixer.

Ainsi le noir Vidal de paramidophénol, combinaison thiodiphénylamine de thiodiphénylamines paradioxy substituée, présentant dix places libres, est plus facilement verdissable que le noir Immédiat, combinaison thiodiphénylamine de thiodiphénylamines paradioxyorthodiamido substituée, ne présentant plus que huit places libres. Ce dernier, à son tour, est plus facilement verdissable que le noir Vidal de diamidophénol ou noir T au soufre, combinaison thiodiphénylamine de thiodiphénylamine, paradioxydiorthodimétatétramidée, qui ne présente plus que six places libres.

1 AzH 10 S 9 AzH 8
2 7
HO OH
3 S 4 AzH 5 S 6

Condensation thiodiphénylamine de thiodiphénylamines paradioxysubstituée.

1 AzH AzH^2 S AzH^2 AzH 8
2 7
HO OH
3 S 4 Az 5 S 6

Condensation thiodiphénylamine de thiodiphénylamines paradioxyorthodiamidosubstituée.

1 AzH AzH^2 S AzH^2 AzH 6
AzH^2 AzH^2
HO OH
2 S 3 AzH 4 S 5

Combinaison thiodiphénylamine de thiodiphénylamines paradioxydiorthodimétatétramido substituée.

Enfin tout réactif capable de déterminer la transformation ou l'élimination des groupes SH, modifie les couleurs sulfurées, à nuance verdâtre, et les ramène à leur nuance primitive noir bleu ou bleue, soit par oxydation (bichromates, eau oxygénée), soit par départ sous forme de sulfure ou sulfhydrate d'éthyle (ébullition avec l'acool).

Donc pour conclure si, dans les couleurs sulfurées les fonctions mercaptan peuvent exister, nous dirons qu'elles n'y sont qu'accidentelles et non essentielles et que leur introduction est spécialement due à l'action des polysulfures alcalins à haute température. Leur présence se manifeste d'une façon caractéristique par modification en noir vert ou en vert de la nuance primitive noir bleu ou bleue, qui est d'ailleurs rétablie par l'élimination ou la transformation des groupes SH.

Par suite, dans aucun cas, sauf dans celui à fonctions exclusivement basiques, on ne doit pas attribuer aux groupes mercaptan la caractéristique de la solubilité dans les sulfures alcalins et surtout, comme de nombreux brevets l'indiquent à tort, d'une façon intéressée, rapporter à des différences de substitutions dans la matière première, des variations de nuance qui, en réalité, relèvent de variations dans les proportions du réactif ou dans la température, fait déjà clairement spécifié depuis 1893 et 1894, dans mes brevets français 231188, 236305.

Enfin en dehors de la question qui nous a occupés, je termine en indiquant combien le mécanisme de la formation des couleurs sulfurées directes, tel que je l'ai conçu, est simple et conforme aux règles de la chimie. Il consiste uniquement à étendre les facultés de condensation des simples noyaux benzènes entre eux, aux noyaux diphénylamines qui en dérivent, en constatant que les diphénylamines substituées se comportent exactement comme les noyaux benzol à substitutions correspondantes qui leur ont donné naissance (ceci s'applique spécialement aux noyaux au moins dipara substitués en AzH^2 ou OH). Ainsi le paramidophénol, qui suivant les circonstances peut se condenser par perte de AzH^3 en dioxydiphénylamine et par perte de H^2O en amidoxydiphénylamine, donnera par traitement au soufre d'abord de la paramidoxythiodiphénylamine par perte de H^2O, paramidoxythiodiphénylamine, qui à son tour, dans les mêmes conditions, formera par perte de AzH^3 la paradioxythiodiphénylamine de thiodiphénylamines.

OH — C_6H_4 — AzH^2OH — C_6H_4 — AzH^2 + 2 S = OH — (AzH, S) — AzH^2 + H^2O + H^2S

OH — (AzH, S) — AzH^2 + AzH^2 — (AzH, OH) — OH + 2 S =

OH — (AzH, S, AzH / S, AzH, S) — OH + H^2S + AzH^3

LE THERMOOLÉOMÈTRE TORTELLI

Plusieurs de nos lecteurs nous demandent les dimensions du Thermooléomètre Tortelli, de cet intéressant appareil servant à découvrir les adultérations des huiles d'olive, dont nous avons donné la description dans le *Moniteur scientifique* de novembre 1904, p. 825 ; d'autres voudraient connaître le nom du Fabricant de cet appareil.

Voici les réponses :

Le *Récipient à vide* (*fig. a*) mesure, à l'intérieur, 9 centimètres de hauteur et 3 centimètres et demi de diamètre ; il a une contenance de 75 centimètres cubes. Ces dimensions conviennent aux essais qui sont exécutés toujours avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique et 20 centimètres cubes d'huile, comme il est indiqué exactement, p. 827, à la description de l'indice thermosulfurique.

Nos lecteurs auront relevé d'eux-mêmes à la page 826, ligne 45, le chiffre de 50 *centimètres cubes* au lieu de 5 centimètres cubes pour l'acide sulfurique, ajouté à 20 centimètres cubes d'huile.

Le Thermooléomètre Tortelli est construit et mis en vente (avec le contrôle de son auteur) par la Maison *Martignoni Mela et Cie*, à Gênes (Italie).

COMBUSTIBLES. — ÉCLAIRAGE

Sur la présence et le dosage des homologues du méthane dans le gaz d'huile.

Par **M. E. Graefe**

(*Journal für Gasbeleuchung und Wasserversorgung*, vol. XLVI, p. 524.)

La distillation du goudron de lignite donne naissance à des quantités assez considérables d'un gaz qu'on utilise pour les moteurs à gaz. Il n'a pas été possible d'analyser ce gaz par les méthodes suivies pour l'analyse du gaz d'éclairage. Les difficultés ne commencent qu'après l'absorption de l'oxyde de carbone. Voici les résultats obtenus jusqu'à ce moment.

Hydrocarbures à l'état de vapeur	2,6 %
Anhydride carbonique	0,5 »
Hydrogène sulfuré	2,5 »
Hydrocarbures non saturés	6,6 »
Oxygène	0 »
Oxyde de carbone	5,2 »

A partir de ce moment, la marche analytique ordinaire n'est plus à même de conduire au but, comme le prouvent les exemples d'explosions suivants. Pour obtenir une combustion complète, il a été nécessaire d'additionner l'air destiné à la combustion d'oxygène pur.

Gaz résiduaire	9,4 centimètres cubes		9,7 centimètres cubes	
Oxygène	15 »	} = 32,2 O	15 »	} = 30,4 O
Air	73 »		74 »	
Contraction	17,2 »		17,7 »	
Acide carbonique	10,4 »		11,1 »	

C'est en vain qu'on essaiera ici, pour déterminer les quantités d'hydrogène et de méthane, de défalquer le volume double d'acide carbonique de la contraction totale :

$$17{,}2 - 2 \times 10{,}4 = ?$$
$$16{,}7 - 2 \times 11{,}1 = ?$$

La quantité d'acide carbonique produit permet d'admettre la présence d'autres gaz plus riches en carbone, à côté de l'hydrogène et du méthane. Car, supposé que le résidu gazeux fût exempt d'hydrogène et d'azote et ne renfermât que du CH^4, il n'aurait pu se produire que la même quantité d'acide carbonique, soit respectivement 9,4 et 9,7 centimètres cubes. Or, pour doser l'hydrogène, on possède des procédés autres que l'explosion. Ce dosage peut être fait par combustion fractionnée à l'aide de :

1. Fil de palladium (Bunte).
2. Amiante au palladium (Winkler).
3. Oxyde de cuivre (Jager).
4. Absorption et combustion partielle avec mousse de palladium (Hempel).

Les deux dernières méthodes permettent d'employer le résidu gazeux entier, ce qui diminue considérablement les erreurs résultants de la lecture. Le procédé de Hempel est plus commode et c'est lui qui a été choisi pour la détermination de l'hydrogène. Une légère modification y a été introduite.

Hempel détermine d'abord le volume du tube de palladium, parce que l'oxygène de l'air qui y est contenu prend évidemment part à la combustion et il faut le défalquer de la contraction du gaz. L'azote de l'air pénètre dans le gaz, et une quantité de gaz correspondant à la somme oxygène + azote reste dans le tube, ce qui exige des corrections, notamment quand le volume du gaz résiduaire est petit, faible. On peut éviter ces inconvénients en opérant de la manière suivante.

On remplit le tube de palladium d'anhydride carbonique, on absorbe l'hydrogène, la pipette à lessive étant en place, on enlève la pipette, transvase, à l'aide de 5-10 centimètres cubes d'acide carbonique, le gaz résiduaire du tube de palladium dans la burette graduée et on fait la lecture, après avoir éliminé l'anhydride carbonique de lavage au moyen de la pipette à lessive. De cette manière, on ne perd pas de gaz et on n'introduit pas d'azote dans le gaz. Le tube de palladium rempli d'acide carbonique peut être employé à plusieurs opérations 5-10 centimètres cubes d'acide carbonique sont complètement suffisants pour le lavage du tube, comme le montre l'essai suivant. 68,5 cc. d'azote ont été transvasés d'un tube de palladium rempli de gaz carbonique dans une pipette à lessive et réintroduits dans le tube : il y en aurait encore 66,0 cc., 2,5 cc. en sont restés dans le tube. A l'aide de gaz carbonique, ils ont été refoulés dans la burette graduée : il y en avait alors 73,1 cc. qui, débarassés de gaz carbonique par absorption, laissaient un résidu de 68,5 cc. soit un volume représentant exactement la prise d'essai.

Lorsqu'on absorbe, par le mécanisme décrit, l'hydrogène d'un mélange contenant de l'hydrogène et des paraffines, on peut procéder à la combustion par explosion du résidu. Mais auparavant, il est nécessaire de passer en revue les conditions de combustion des paraffines.

Par l'explosion, on peut déterminer, indépendamment les uns des autres.
I. La quantité de gaz employée pour l'explosion,
II. L'acide carbonique formé,
III. La contraction,
IV. L'oxygène consommé.
V. La vapeur d'eau produite (ordinairement on la néglige).
Voici les valeurs qui correspondent aux différentes paraffines.

	CH^4	C^2H^6	C^3H^8	C^4H^{10}	C^nH^{2n+2}
I. — Volume	1	1	1	1	1
II. — Acide carbonique	1	2	3	4	n
III. — Oxygène consommé	2	3,5	5	6,5	$^1/_2\,(n+1)$
VI. — Contraction	2	2,5	3	3,5	$^1/_2\,(n+3)$
V. — Vapeur	2	2	4	5	$n+1$

On serait tenté de croire qu'on pourrait déterminer ainsi cinq paraffines à côté les unes des autres (à supposer que le mélange en renferme autant). Mais il n'en est pas ainsi, comme le montrent les exemples suivants.

I

CH^4	C^2H^6	C^3H^8	C^4H^{10}		
6	4	3	1	volumes	= 14
correspondent à					
6	8	9	4	acide carbonique	= 27
12	14	15	6,5	oxygène consommé	= 47,5
12	10	5	3,5	contraction	= 34,5

II

CH^4	C^2H^6	C^3H^8	C^4H^{10}		
6	3	5	0	volumes	= 14
6	6	15	0	acide carbonique	= 27
12	10,2	25	0	oxygène consommé	= 47,5
12	7,5	15	0	contraction	= 34,5

III

CH^4	C^2H^6	C^3H^8	C^4H^{10}		
3	10	0	1	volumes	= 14
3	20	0	4	acide carbonique	= 27
6	35	0	6,5	oxygène consommé	= 47,5
6	25	0	3,5	contraction	= 34,5

Comme on voit, volumes, acide carbonique, oxygène consommé et contraction sont les mêmes pour des gaz de composition quantitative si différents ; il en serait de même avec le volume de la vapeur d'eau formée, volume qui n'a pas été indiqué ici. Même dans le cas de trois gaz de la série du méthane, l'analyse par explosion ne réussit pas, ce qui permet d'émettre la proposition suivante.

Ce n'est que lorsque deux membres de la série du méthane sont en présence, que la combustion est à même de renseigner sur les quantités réelles des composants du gaz examiné. Il est tout à fait impossible de déterminer trois paraffines mélangées, un mélange de, par exemple, $C^{n-1}H^{2(n-1)+2} + C^n + C^{2(n+1)+2}$ se comportant toujours comme $2C^nH^{2n+2}$, même au point de vue du poids spécifique. Les moyens suivants permettraient sans doute de faire tout au moins une analyse qualitative, pour savoir si on a affaire à un gaz chimiquement homogène ou non.

I. Par diffusion. On sait en effet que la rapidité de diffusion de deux gaz est en raison inverse des racines du poids spécifique.

Lorsque le gaz diffusant et le gaz résiduaire fournissent à la combustion les mêmes quantités d'acide carbonique (on doit évidemment tenir compte de la teneur en azote), on peut admettre que le gaz n'est composé que d'une seule paraffine.

II. Par absorption. Lorsqu'on agite le gaz avec un liquide quelconque, de l'eau bouillie, par exemple, et que le résidu non absorbé fournit, à l'explosion, la même quantité d'acide carbonique que le gaz primitif, on peut dire que ce dernier est chimiquement homogène. En effet, la solubilité des différentes paraffines est aussi variable que la vitesse de diffusion.

III. Par condensation fractionnée ou par distillation du gaz condensé.

C'est cette dernière méthode que j'ai employée avec succès pour l'analyse du gaz d'huile.

En ce qui concerne l'explosion des paraffines, les choses seraient plus compliquées encore s'il n'était possible d'éliminer l'hydrogène par les méthodes indiquées plus haut. Car l'hydrogène se comporte tout à fait comme une paraffine C^oH^{2+o+2}, et, aussi longtemps qu'il se trouve encore dans le gaz, il est impossible de dire si le mélange renferme aussi des homologues du méthane. Lorsque les homologues du méthane renferment dans leur molécule nC, ils diminuent la valeur de l'hydrogène de $n - 1$ fois leur volume ; par exemple, 3 éthane + 6 méthane + 10 hydrogène paraîtront, à l'explosion, comme 12 méthane + 7 hydrogène. Dans l'analyse du gaz de houille, l'erreur ainsi commise est très

faible, parce que ce gaz ne renferme que de petites quantités de paraffines supérieures, comme le montre l'analyse suivante d'un gaz d'éclairage de Dresde.

	H absorbé par Pd	H non absorbé
Hydrocarbures à l'état de vapeurs	0,5	0,5
Acide carbonique	3	2
Hydrocarbures non saturés	3	3
Oxygène	0,4	0,4
Oxyde de carbone	8,9	8,9
Hydrogène	51,3	50,3
Méthane	24,5	26,5
Homologues du méthane calculés comme C^2H^6	5	0
Azote	6,6	6,6

Il en est tout autrement avec le gaz d'huile, comme le montre l'analyse suivante d'un gaz, préparé à l'usine à gaz de la direction des chemins de fer, à Dresde.

	H absorbé	H non absorbé	
Hydrocarbures à l'état de vapeurs	1,0	0,9	
Acide carbonique	0 4	0,5	
Hydrocarbures non saturés	27,0	26,6	
Oxygène	0,5	0,4	
Oxyde de carbone	2,4	2,2	Différence
Hydrogène	11	1,7	— 9,3
Méthane	40,8	61,8	+ 21,0
Ethane	9,9	—	— 9,9
Azote	7	5,2	

On le voit, les pertes en H et en C^2H^5, dans le deuxième cas, font s'élever d'autant la teneur en méthane. Ce facteur n'est pas négligeable, lorsqu'il s'agit de calculer la chaleur de combustion d'un gaz en se basant sur l'analyse volumétrique. Il faut se rappeler, en effet, qu'à pression constante, une molécule-gramme

H fournit	69,2	calories
CH^4	213,5	»
C^2H^6	388,8	»
$1H + 1C^2H^6$ donne donc	69,2	
	+ 388,9	
	458,0	calories

tandis que, calculés comme deux volumes CH^4, ils ne donnent que $2 \times 213,5 = 427$ calories.

Or, ce qui s'applique à un mélange de $H + CH^4 + C^2H^6$, s'applique également à $CH^4 + C^2H^6 + C^3H^8$, etc. Si, dans le premier cas, $H^2 + C^2H^6$ a été calculé comme $2CH^4$, les paraffines supérieures seront évaluées comme éthane qui, avec CH^4, donnera C^2H^6. Cependant, on pourra négliger cette erreur, parce qu'en premier lieu, il s'agit ici de quantités beaucoup moindres, et qu'ensuite il est permis d'admettre par analogie que la majeure partie de non-méthane est de l'éthane (les paraffines dans le gaz consistent en majeure partie en méthane). De même, l'erreur commise dans le calcul de la chaleur de combustion, à l'aide de l'analyse, est beaucoup moindre que dans le cas de $H + CH^4 + C^2H^6$, attendu que

1 méthane	213,5		
+ 1 propane	553,5	2 éthane	388×2
	777,0 calories		776 calories

dans le premier cas, $\frac{31}{427} = 7,2\ {}^0/_0$, dans le deuxième, $\frac{9}{767} = 1,2\ {}^0/_0$ de différence. Plus on s'élève dans la série des homologues, plus l'erreur diminue. Si on réussissait à doser séparément le méthane, soit par absorption, soit par tout autre moyen, on ferait un pas de plus en avant, et on pourrait déceler la présence de paraffines supérieures, à partir du propane, qu'on évaluerait comme tel.

C'est en vain que j'ai essayé d'y arriver. En chauffant, l'éthane dans un tube de verre, il se dédouble partiellement en éthylène et hydrogène, avec formation de l'équilibre.

$$C^2H^4 + H^2 \rightleftarrows C^2H^6.$$

Les paraffines supérieures se comportent vraisemblablement d'une manière analogue. J'ai essayé alors d'accélérer cette réaction et de la rendre complète. J'ai opéré le chauffage en présence d'oxyde palladeux, qui détruisait l'hydrogène au fur et à mesure de sa formation. On pouvait, dans ces conditions, éliminer les hydrocarbures non saturés produits et doser le méthane comme tel. Malheureusement, la réaction ne se bornait pas à enlever partiellement l'hydrogène de l'éthane, il y avait aussi oxydation du carbone, ce qu'on constatait à la teneur en acide carbonique du gaz chauffé, de sorte qu'il semble que, pour le moment, il faut abandonner tout espoir de pouvoir doser le méthane, de

cette manière. On pourrait peut-être y arriver en maintenant le tube de palladium à une certaine température (Hempel, *Gasanalytische Methoden*, p. 166).

Selon Lewes, on peut débarrasser un gaz à huile de paraffine de toutes les paraffines supérieures, mais ici aussi, une partie de méthane se dissout, de sorte qu'on ne peut arriver au but, par ce moyen non plus. Il est vrai que Lewes emploie son procédé uniquement au dosage indépendant de l'hydrogène, l'anhydride carbonique produit par l'explosion d'un gaz ainsi lavé ne pouvant provenir que du méthane, de sorte que ses homologues n'ont aucune influence sur le dosage de l'hydrogène, comme c'est, au contraire, le cas, dans l'exemple du gaz d'huile montré.

Revenons maintenant à l'analyse du gaz dont il est question au début de cet article.

L'explosion du gaz résiduaire avait montré que le gaz renfermait une quantité notable d'azote, environ 20 %. Cette constatation n'avait rien d'étonnant, attendu que la distillation du goudron se fait dans le vide, opération pendant laquelle il y a entrée d'air, par suite de la perméabilité inévitable des joints. Mais l'absence totale d'oxygène, qui devait être absorbé par le phosphore, contredisait ceci. Ce fait pouvait peut-être être dû à ce que les paraffines supérieures, en fortes quantités, empêchent l'action du phosphore sur l'oxygène, comme le font l'éthylène et encore quelques autres substances (*Gasanal. Meth.*, p. 141).

Tel était réellement le cas. En faisant usage de pyrogallate de potassium, on a obtenu une teneur en oxygène de 3,7 %. La teneur en oxyde de carbone, s'élevant, pour un gaz, à 5,2 %, s'est abaissée à 1,9 %, l'oxygène ayant été retenu par la solution de chlorure cuivreux ammoniacal, destinée à l'absorption de l'oxyde de carbone. Le gaz de goudron de lignite renferme des quantités variables — 20-30 % — d'homologues du méthane, calculés comme éthane. Comme ce gaz n'est, en somme, qu'un gaz d'huile produit à très basse température, il a été tout indiqué de rechercher des paraffines supérieures dans le gaz d'huile.

On a fait usage d'un gaz d'huile de 14,2 bougies Hefner (avec une consommation de 35 litres par heure). Voici quel a été le résultat, en unités pour cent.

Hydrocarbures à l'état de vapeurs	1,2
Acide carbonique	0,3
Hydrocarbures non saturés	32,4
Oxygène	0
Oxyde de carbone	2,5

Après l'oxyde de carbone, on a éliminé l'hydrogène par le palladium, comme on l'a décrit plus haut; il y avait

Hydrogène . . . . . 12,6 %

De résidu = 51 centimètres cubes, on a prélevé 9,4 cc. pour la combustion.

Un mélange de

9,4	centimètres cubes de gaz		
10,3	»	»	d'oxygène (avec 4,4 % d'azote)
79,6	»	»	d'air

a été soumis à l'explosion et a donné :

19,2	centimètres cubes de contraction		
11,0	»	»	d'acide carbonique
5,5	»	»	d'oxygène non consommé
63,7	»	»	d'azote

L'air contenait 63,1 cc. d'azote, en y ajoutant encore 4,4 % d'azote contenu dans l'oxygène, soit 0,45 cc. on arrive au total de 63,5 cc. d'azote. Il en a été trouvé 63,7.

L'exès de 0,2 cc. doit donc provenir du gaz, ce gaz ne renferme, dès lors, que 9,4 — 0,2 = 9,2 de composants combustibles. En y évaluant le non méthane comme éthane, on a

I. x méthane $+ y$ éthane $=$ 9,2 centimètres cubes de gaz combustible
II. x » $+ 2y$ » $=$ 11,0 » » d'acide carbonique

vu que le méthane fournit 1 CO^2, et l'éthane 2 CO^2.

Résolues, les équations donnent

$$\begin{aligned} x + 2y &= 11{,}0 \\ -x - y &= -9{,}2 \\ \hline y &= 1{,}8 \\ x &= 9{,}2 - 1{,}8 = 7{,}4. \end{aligned}$$

Le gaz renfermait donc

$$\frac{7{,}4 \cdot 51}{9{,}4} = 40{,}1\ \%\ \text{de méthane,}$$

$$\frac{1{,}8 \cdot 51}{9{,}4} = 9{,}8\ \%\ \text{d'éthane,}$$

$$\frac{0{,}2 \cdot 51}{9{,}4} = 1{,}1\ \%\ \text{d'azote,}$$

De sorte que l'analyse complète donne, en unités pour cent :

Hydrocarbures à l'état de vapeurs	1,2
Acide carbonique	0,3
Hydrocarbures non saturés	32,4
Oxygène	0
Oxyde de carbone	2,5
Hydrogène	12,6
Méthane	40,1
Ethane	9,8
Azote	1,1

L'explosion peut être contrôlée par l'oxygène consommé et la contraction.
Il a été employé :

79,6 c. c. d'air
— 63,5 c. c. d'azote

$$16,5 + \left(10,3 - \frac{10,3.\ 4,4}{100}\right) = 26,4 \text{ c. c. d'oxygène.}$$

Il a été récupéré 5,5 cc. de sorte que 20,9 cc., ont été consommés. 7,4 de méthane exigent le double de leur volume d'oxygène et 1,8 d'éthane un volume 3,5 fois plus grand = 21,1 cc. volume qui concorde avec 20,9. La contraction aurait dû être de 14,8 cc. pour le méthane, et 4,5, cc., pour l'éthane, soit ensemble 19,3 ; il a été trouvé 19,2.

En ne prélevant, pour l'explosion, que 8 centimètres cubes de gaz, il est ordinairement superflu d'ajouter de l'oxygène et il n'est pas nécessaire de faire une correction pour l'azote contenu dans cet oxygène.

Ci-dessus sont réunies les données analytiques d'un certain nombre de gaz d'huile à pouvoir éclairant différent. A remarquer surtout les écarts de plus en plus grands entre l'hydrogène et le méthane, à mesure qu'augmente le pouvoir éclairant du gaz.

Gaz d'huile de 4,5 bougies Hefner

	H absorbé	H non absorbé		H absorbé	H non absorbé
Hydrocarbures à l'état de vapeurs	0,2 %	0,2 %	Oxyde de carbone	1,7 %	1,7 %
Acide carbonique	0,9 »	1,0 »	Hydrogène	33,7 »	28,6 »
Hydrocarbures non saturés	12,5 »	12,6 »	Méthane	45,9 »	52,1 »
Oxygène	0,4 »	0,4 »	Ethane	2,3 »	—
			Azote	2,3 »	3,3 »

Gaz d'huile de 6,5 bougies

	H absorbé	H non absorbé		H absorbé	H non absorbé
Hydrocarbures à l'état de vapeurs	0,5 %	0,5 %	Oxyde de carbone	3,3 %	3,2 %
Acide carbonique	0,8 »	0,7 »	Hydrogène	20,6 »	15.4 »
Hydrocarbures non saturés	21,2 »	21,2 »	Méthane	42,8 »	51,5 »
Oxygène	0.7 »	9,6 »	Ethane	5,3 »	—
			Azote	5,3 »	6,9 »

Gax d'huile de 7,3 bougies

	H absorbé	H non absorbé		H absorbé	H non absorbé
Hydrocarbures à l'état de vapeurs	0,3 %	0,3 %	Oxyde de carbone	2,1 %	2,2 %
Acide carbonique	0,6 »	0,6 »	Hydrogène	18,9 »	10,1 »
Hydrocarbures non saturés	24,1 »	24,3 »	Méthane	39,6 »	58,6 »
Oxygène	0,3 »	0,3 »	Ethane	8,4 »	—
			Azote	5,1 »	3,6 »

GAZ D'HUILE DE 9 BOUGIES

	H absorbé	H non absorbé		H absorbé	H non absorbé
Hydrocarbures à l'état de vapeurs	0,8 %	0,7 %	Oxyde de carbone	2,5 %	2,6 %
Acide carbonique	0,4 »	0,7 »	Hydrogène	14,1 »	6,1 »
Hydrocarbures non saturés	27,1 »	27,3 »	Méthane	40,4 »	58,7 »
Oxygène	0,3 »	0,4 »	Ethane	9,8 »	—
			Azote	4,6 »	3,8 »

GAZ D'HUILE DE 12,6 BOUGIES

	H absorbé	H non absorbé		H absorbé	H non absorbé
Hydrocarbures à l'état de vapeurs	0,8 %	0,8 %	Oxyde de carbone	3,7 %	3,5 %
Acide carbonique	0,7 »	0,8 »	Hydrogène	10,2 »	—
Hydrocarbures non saturés	29,1 »	29,2 »	Méthane	38,0 »	—
Oxygène	0,3 »	0,3 »	Ethane	11,7 »	—
			Azote	5,5 »	—

En suivant la marche indiquée pour le gaz de houille, il est impossible de déterminer ici l'hydrogène et le méthane, comme le montre l'explosion suivante :

8,0	centimètres	cubes	de gaz résiduaire
91,8	»	»	d'air
13,7	»	»	de contraction
7,7	»	»	d'acide carbonique
73,9	»	»	d'azote

Il est impossible de défalquer de la contraction totale, le volume double d'acide carbonique. Le gaz en question a été préparé à l'aide d'huile à gaz exempte de paraffines, et cela, vu son fort pouvoir éclairant, avec un rendement très satisfaisant. Ce fait infirme l'assertion d'un certain nombre de spécialistes, qui prétendent que la teneur en paraffines d'une huile est des plus importantes pour sa gazéification.

GAZ D'HUILE DE 16,2 BOUGIES

	H observé	H non absorbé		H absorbé	H non absorbé
Hydrocarbures à l'état de vapeurs	1,2 %	1,2 %	Oxyde de carbone	2,7 %	2,7 %
Acide carbonique	0,4 »	0,6 »	Hydrogène	8,9 »	—
Hydrocarbures non saturés	36,2 »	36,2 »	Méthane	27,4 »	—
Oxygène	0,3 »	0,3 »	Ethane	12,6 »	—
			Azote	6,8 »	—

Dans ce cas-ci également, il a été impossible de déterminer l'hydrogène et le méthane.

On voit donc qu'on ne peut appliquer à l'analyse du gaz d'huile, la méthode employée pour le gaz de houille, qu'à la condition que la teneur en éthane soit inférieure à celle en hydrogène. Pour pouvoir employer cette méthode, il faut que le pouvoir éclairant ne dépasse pas 11 bougies environ. Au delà de cette limite, il est *nécessaire* d'éliminer l'hydrogène, en deça de cette limite, il est *recommandable* de le faire, de peur que les quantités de méthane et d'hydrogène ne s'écartent par trop fortement des quantités réellement en présence.

	Avec absorption de H	Sans absorption
Hydrogène	11,0 %	1,7 %
Méthane	40 8 »	61,8 »
Ethane	9,9 »	—

Etude sur les réactions thermiques s'accomplissant dans les gazogènes.

Par **M. Fritz Lürmann.**

(*Stahl und Eisen*, **1903**, p. 434 et 515.)

L'idée d'employer les combustibles à la production de gaz servant eux-mêmes de combustible, a été donnée par l'application des gaz de haut-fourneau au chauffage, application réalisée en 1814 par Aubetot et en 1837 par Faber du Faur à Wasseralfingen (1). En 1841, Karsten écrivait à ce sujet : « Il est aisé de prévoir que l'emploi des gaz de haut-fourneau deviendra de plus en plus général dans l'industrie pour le chauffage et la fusion des métaux ; bien plus, il peut être avantageux de fabriquer à dessein de l'oxyde de carbone en partant de certains combustibles peu propres au chauffage direct en raison de leur composition chimique ou de leur état d'agrégation et d'employer ce gaz comme combustible (2) ». Cette conception du métallurgiste allemand a ouvert tout un vaste domaine au développement des procédés de chauffage et elle seule a permis l'énorme extension des procédés actuels de fabrication de l'acier.

Au début, les gazogènes ne servaient qu'à produire des gaz combustibles utilisés pour le chauffage des fours ; au point de vue de cette application, le nouveau mode de chauffage a remplacé le chauffage par grille toutes les fois qu'il s'agit d'obtenir une température élevée. La substitution est si complète que l'ancien mode de chauffage ne se rencontre plus que dans de petites installations travaillant avec fréquentes interruptions.

Depuis une quinzaine d'années environ, les gaz de gazogène sont directement transformés en énergie mécanique au moyen de moteurs à gaz. Depuis que l'on a construit des moteurs de plus de 1000 chevaux utilisant avantageusement les gaz pauvres de haut-fourneau, les gazogènes ont pris une importance encore plus considérable, car ils sont utilisés pour le fonctionnement des machines soufflantes et pour le cas où le haut-fourneau ne fournit qu'une quantité insuffisante de gaz. Si l'emploi des moteurs à gaz devenait général, le gazogène se substituerait au générateur de vapeur. Pour toutes ces raisons nous pensons que les données sur les réactions qui s'accomplissent dans les gazogènes que nous reproduisons ici seront de quelque utilité pour les techniciens appelés à s'occuper de cette question.

Les combustibles susceptibles d'être employés à la production de gaz se divisent en deux groupes. Les uns tels que le charbon de bois et le coke ne sont pas susceptibles de fournir des gaz par chauffage à l'abri de l'air, car ils sont eux-mêmes le résidu d'une distillation sèche. Les autres tels que la houille, l'anthracite, la tourbe, le bois, etc., dégagent des gaz combustibles lorsqu'on les chauffe. Les combustibles de la première catégorie sont les plus faciles à traiter et fournissent des gaz dégageant beaucoup de chaleur par leur combustion. Les combustibles de la deuxième catégorie exigent, au contraire, deux opérations : 1° distillation ; 2° gazéification ; l'exemple le plus connu est celui de la houille.

Dans la première opération, on chasse les constituants volatils existant tout formés dans le houille : carbures d'hydrogène, oxygène, azote, hydrogène et vapeur d'eau.

Dans la deuxième opération, que nous nommerons gazéification, le résidu de la distillation précédente (coke) est transformée par combustion en oxyde de carbone ou en hydrogène et acide carbonique ou encore en un mélange de ces trois gaz.

On voit que les deux opérations successives sont essentiellement différentes ; en outre, tandis que la distillation consomme de la chaleur (comme le montre la haute température nécessaire à la production du gaz d'éclairage) et n'en produit pas du tout, la gazéification sans introduction de vapeur d'eau en produit sans en consommer. Dans la première opération la chaleur employée sert à chasser l'eau et les constituants volatils du combustible, tandis que dans la deuxième la combustion du carbone dégage une grande quantité de chaleur. Une nouvelle différence consiste en ce que la distillation doit se faire à l'abri de l'air, tandis que la gazéification nécessite l'introduction d'une quantité suffisante de celui-ci. Mais si cet air était insufflé seul la température du gazogène serait si élevée qu'il serait rapidement mis hors de service ; aussi insuffle-t-on une certaine proportion de vapeur de façon à abaisser la température de l'appareil. Il est évident que la proportion de vapeur ne doit pas être quelconque, mais qu'elle doit être variable suivant la température, la quantité et la nature du combustible brûlé dans l'unité de temps, etc.

Etant donné la vulgarisation actuelle de nos connaissances sur la chaleur, il doit y avoir peu de métallurgistes qui croient encore que l'introduction de vapeur d'eau sur du charbon incandescent puisse dégager de la chaleur. Il n'en était pas de même en 1841 et Karsten, lui-même, avait quelques doutes à ce sujet, et se demandait s'il était avantageux ou nuisible d'introduire de la vapeur dans un foyer, dans un haut-fourneau par exemple. Il écrivait à ce sujet : « Cette quantité de vapeur d'eau (1,25 pied cubique par heure) semble être le maximum que l'on puisse injecter dans un haut-fourneau au coke sans trop le refroidir (3). »

En 1848, Scheerer (4) signale l'injection de vapeur d'eau dans les fours à cuve comme un moyen d'augmenter la quantité de chaleur produite. Déjà en 1822, Leuchs (5) conseillait de chauffer l'air soufflé dans les foyers servant à la fusion des métaux et d'y ajouter une certaine quantité de vapeur dans l'espoir de réaliser une économie de combustible.

---

(1) *Stahl und Eisen*, **1898**, p. 311.
(2) Karsten. — *Manuel de métallurgie*, 3e édition, tome III, p. 279.
(3) Karsten. — *Manuel de métallurgie*, 3e édition, tome III, p. 272.
(4) Scheerer. — *Traité de métallurgie;* Vieweg et Sohn, **1848**, tome I, p. 393.
(5) Scheerer. — *Traité de métallurgie ;* Vieweg et Sohn, **1848**, tome I, p. 476.

Actuellement, les métallurgistes ne songent plus à injecter de la vapeur dans leurs hauts-fourneaux ; bien au contraire, on a proposé de débarrasser l'air qui les alimente de la vapeur d'eau qu'il contient toujours (1).

Il nous paraît superflu de réfuter l'opinion erronée de beaucoup de personnes qui pensent que l'injection de vapeur d'eau dans un gazogène fournit des gaz hydrogénés dont le pouvoir calorifique est supérieur à celui du combustible lui-même. La quantité de chaleur nécessaire pour décomposer la vapeur d'eau par le carbone est exactement la même que celle qui fournit la combustion ultérieure de l'hydrogène obtenu. Or, dans la pratique, une partie de la chaleur produite par la combustion de ce gaz est inévitablement perdue ; il en résulte que dans aucun cas un kilogramme de combustible ne peut fournir plus de chaleur par combustion à l'air humide qu'il n'en fournit avec l'air sec.

L'introduction de la vapeur d'eau dans le gazogène peut se faire soit sous la grille, c'est-à-dire en même temps que celle de l'air aspiré par la cheminée ou le moteur à gaz, soit avec l'air soufflé, soit enfin dans la couche de combustible, à la hauteur où la réduction du gaz carbonique par le charbon est terminée. Jusqu'ici, on n'a employé que l'introduction de vapeur pratiquée à l'endroit même où se fait celle de l'air, c'est-à-dire soit sous la grille, soit au milieu même du combustible.

L'introduction de la vapeur sous la grille a l'avantage de prolonger la durée de celle-ci et de fournir des cendres solides, sèches et faciles à éliminer ; cette introduction est facile à réaliser au moyen d'un injecteur de Körting, appareil simple, facile à installer, que l'on peut alimenter, soit avec de la vapeur seule, soit avec de la vapeur et de l'eau.

L'installation de ces injecteurs dans les gazogènes qui n'employaient auparavant que le tirage naturel est suivie d'heureuses conséquences : la production de gaz est considérablement augmentée ainsi que la quantité de charbon gazéifié dans un temps donné. De plus, les gaz employés au chauffage fournissent une température plus élevée en raison de leur pression plus grande. Ces résultats favorables en partie dûs à l'introduction simultanée d'air sous pression sont généralement attribués à l'injection de vapeur. En réalité, l'introduction de l'air sous pression présente de si grands avantages que dans certaines installations elle n'a pas été abandonnée pour lui substituer celle de vapeur.

Laurens et Thomas (2) ont les premiers proposé l'introduction simultanée d'air et de vapeur et en 1841, Ebelmen a réalisé cette idée. L'étude de cette question a été faite d'une façon si complète par ces novateurs qu'il suffit de lire leurs travaux pour connaître l'état actuel de la question ; les recherches publiées depuis n'y ont rien ajouté.

Les gazogènes décrits par Ebelmen d'abord, en 1841, ressemblaient à de petits hauts-fourneaux munis de tuyères que l'on alimentait d'air et de vapeur.

Dans un gazogène en fonctionnement à Audincourt (Doubs) en 1841, l'air était introduit dans l'espace en-dessous de la grille. Une tuyère amenait d'abord de l'eau liquide ; par la suite on lui substitua la vapeur. Un carnau conduisait les gaz dans un four à puddler où ils brûlaient aux dépens de l'air chaud introduit par une série de tuyères ; cet air s'échauffait en passant dans une série de tubes disposés sur le parcours des produits de la combustion, dans la cheminée.

Un autre gazogène fonctionnant également à Audincourt, recevait de l'air et de la vapeur par deux tuyères débouchant à sa partie inférieure. L'air possédait une pression de 35 millimètres, la vapeur de 25 millimètres de mercure et cette dernière une température de 200 à 250°. Le charbon de bois servait de combustible et un robinet permettait de régler à volonté la quantité de vapeur. Les volumes d'air et de vapeur introduits étaient dans le rapport 1 à 0,215. La température des gaz obtenus était 240° dans ces conditions et s'élevait à 450° lorsque l'arrivée de vapeur était interrompue ; dans ce dernier cas le charbon apparaissait d'un blanc éblouissant et les cendres s'écoulaient sous forme d'une scorie liquide (Ebelmen estime 1 kilogramme de scories ferrugineuses par 5 kilogrammes de charbon de bois). L'introduction de vapeur d'eau avait pour conséquence de refroidir à un tel point la masse que le charbon apparaissait simplement rouge et que les cendres s'éliminaient à l'état solide. Ainsi l'introduction de vapeur d'eau, loin d'augmenter la température du gazogène, avait eu pour conséquence de la diminuer considérablement, ainsi que celle des gaz obtenus ; cette introduction n'avait nullement produit les effets que l'on en attendait.

Pour diminuer l'abaissement de température du gazogène, Ebelmen eut l'idée d'introduire la vapeur dans un plan situé 400 à 500 millimètres plus haut que celui où se trouvaient les tuyères amenant le vent ; il espérait que cette disposition permettrait à nouveau l'élimination des scories à l'état liquide (5). Les gaz obtenus dans ce générateur possédaient la composition suivante (Tableau I) (6). L'hydrogène contenu dans les gaz obtenus avec l'air seul provient d'après Ebelmen de l'humidité toujours contenue dans cet air. Un autre gazogène du même inventeur remontant également à 1841, reproduit exactement la forme d'un haut-fourneau.

Le gazogène est disposé de façon à permettre la décomposition du goudron et autres produits fournis par la combustion du bois. Les gaz ne se dégagent pas directement, mais ils sont obligés de traverser un espace rempli de charbons incandescents. Ce dispositif a été maintes fois breveté, dernièrement encore en Allemagne (D. R. P. n° 104577 du 12 octobre 1897).

---

(1) *Stahl. und Eisen*, **1901**, p. 71. Cependant, il y a toujours des personnes qui attendent quelque avantage de l'introduction de vapeur d'eau dans le haut-fourneau. Témoin, le brevet allemand n° 114552 accordé à *The Doherty Iron Castings Process Ltd.* de Londres sous le titre : dispositif pour l'introduction de vapeur d'eau dans l'air insufflé dans les hauts-fourneaux. *Stahl und Eisen*, **1901**, p. 304.

(2) Ebelmen. — *Annales des mines*, **1841**, tome IV, p. 436.

(3) Ebelmen. — *Annales des mines*, **1841**, tome XX, 463, tableau IX, fig. 9.

(4) Ebelmen. — *Annales des mines*, **1843**, tome III, 222, tableau VIII, fig. 4.

(5) Ebelmen. — *Annales des mines*, **1843**, tome III, p. 258.

(6) Ebelmen. — *Annales des mines*, **1843**, tome III, p. 225.

TABLEAU I

Volumes °/₀	Introduction d'air seul	Introduction d'air et de vapeur		Moyenne de 2 et 3
	1	2	3	
Oxyde de carbone	33,04	27,62	26,70	27,2
Hydrogène	4,43	14,29	13,65	14,0 (1)
Gaz carbonique	0,41	5.65	5,49	5,5
Azote	62,12	52,44	54,16	53,3
	100,00	100,00	100,00	100,0

Plus tard, Bérard ([2]) E. P. n° 2415 du 20 septembre 1866), a construit un gazogène à gaz mixte dans lequel la vapeur est injectée à une certaine hauteur au-dessus de la grille. Ce générateur possède un dispositif pour faciliter le nettoyage de la grille et un autre pour assurer sa fermeture hermétique ; les gazogènes de Dowson, Mond, Thwaite et autres qui ont obtenu un si grand succès, surtout en Allemagne, sont imités de celui de Bérard.

Lorsque la combustion du carbone au contact de l'air s'effectue à une température inférieure à 1000°, il se forme d'abord du gaz carbonique. Ce gaz est complètement réduit à l'état d'oxyde de carbone si la température du carbone qu'il doit traverser pour se dégager atteint 1100 à 1200°. Si la température des couches supérieures de combustible est abaissée au-dessous de 1000°, la réduction du gaz carbonique est incomplète. Ce cas se présente lorsque l'on introduit de la vapeur d'eau au même point que l'air.

L'introduction de vapeur d'eau n'a pas seulement pour effet d'empêcher la réduction du gaz carbonique formé aux dépens de l'oxygène de l'air à une température inférieure à 1000°, elle retarde également la réduction du gaz carbonique formé par décomposition de l'eau elle-même. L'eau ou sa vapeur, même lorsque cette dernière est surchauffée, ne donne pas seulement de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène aux dépens du carbone ; il se forme surtout du gaz carbonique et de l'hydrogène. Ce gaz carbonique doit être à nouveau réduit à l'état d'oxyde de carbone par le charbon incandescent.

Le Dr Julius Lang, de Giessen, a établi expérimentalement les faits suivants ([3]) :

1° Lors de la combustion du carbone, la formation de gaz carbonique précède celle d'oxyde de carbone.

2° Lors de l'action de la vapeur d'eau sur le carbone, il se forme d'abord du gaz carbonique et ce dernier est ultérieurement réduit à l'état d'oxyde de carbone, si les conditions de l'expérience sont telles que la réduction puisse avoir lieu.

3° Dans les conditions normales, la réoxydation de l'oxyde de carbone formée par un excès de vapeur en présence du carbone est insignifiante vis-à-vis de la formation d'oxyde de carbone aux dépens du gaz carbonique et du charbon.

4° Un mélange gazeux renfermant 96 °/₀ de gaz carbonique, 2 °/₀ d'oxyde de carbone et 2 °/₀ d'azote n'est pas changé par son contact avec du charbon porté à 600° même lorsque la durée du contact varie entre quelques minutes et 4 heures. Dans ces essais, la température du tube employé ne dépassa jamais 600°.

5° La décomposition ou la réduction de la vapeur d'eau par le charbon n'est pas encore complète à 100°.

Depuis ces essais, Boudouard ([4]) a établi qu'un mélange renfermant 61 °/₀ de CO^2 et 39 °/₀ de CO, n'est pas réduit par le carbone à 650° ; à 800° se trouve la limite de réduction d'un mélange de 7 °/₀ de CO^2 et 91 °/₀ de CO et à 925°, celle d'un mélange renfermant 4 °/₀ de gaz carbonique et 96 °/₀ d'oxyde de carbone. Comme l'introduction de vapeur d'eau dans le gazogène, qu'elle ait lieu au-dessus ou au-dessous de la grille, a toujours pour conséquence d'abaisser la température de la combustion, il en résulte que les gaz obtenus dans ces conditions renferment toujours sensiblement plus de gaz carbonique que les gaz obtenus par alimentation avec de l'air seul.

Le tableau donné plus haut rend nettement compte de ce fait ([5]) ; dans le cas de l'introduction d'air seul la proportion de gaz carbonique n'atteint pas 1 °/₀ tandis qu'elle s'élève à 5 à 6 °/₀ dans le cas des générateurs à tirage naturel ([6]) et jusqu'à 16 °/₀ dans les générateurs de gaz mixte dans lesquels on injecte de la vapeur d'eau et dont la température n'est guère élevée.

Bunte a étudié lui aussi ([7]) la composition et les propriétés des gaz obtenus en injectant des quantités variables de vapeur d'eau dans un gazogène. Voici les résultats qu'il a obtenus.

Kilogramme de vapeur par kilogr. de coke gazéifié	Composition du gaz en volumes °/₀				Calories dégagées par 1 mètre cube de gaz	Mètres cubes de gaz par kilogr. de coke gazéifié	Calories dégagées par le gaz de 1 kilogr. de coke
	CO^2	CO	H	Az			
0,00	4,60	24,20	3,30	67,90	811	6,49	5 263
0,92	14,80	11,70	16,30	57,20	769	7,04	5 413

(1) C'est donc à tort que l'on désigne généralement les gaz hydrogénés ainsi obtenus sous le nom de gaz Dowson, gaz Mond, etc. ; on devrait les désigner sous le nom de gaz Ebelmen, dénomination beaucoup plus exacte. — (2) *Zeitschrift des Vereins d. Ingenieure*, **1884**, XXVII, p. 666.

(3) *Z. für physik. Chemie*, **1888**, II, p. 161. — (4) *Z angew. Ch.*, **1900**, p. 812.

(5) Ebelmen. — *Ann. des Mines*. **1843**, p. 225, III. — (6) Ledebur. — *Die Gasfeuerungen*, **1891**, p. 43.

(7) Bunte. — *Kommissionsbericht*, II, p. 127 ; Ledebur. *Die Gasfeuerungen*, **1891**, p. 34 et 35.

Comme la température dominant dans le gazogène doit dépasser 1000° pour que le carbone produise la décomposition de la vapeur d'eau, il est inévitable que les gaz abandonnant le gazogène possèdent une température égale ou peu inférieure à 1000° [1]). Cette quantité considérable de chaleur emportée par les gaz est perdue toutes les fois qu'on les utilise dans des moteurs à gaz ou qu'on les conduit à une certaine distance. Lorsque l'on réalise la réduction de l'eau par le carbone, aux dépens de la réduction du gaz carbonique, dans le but d'obtenir des gaz plus riches en hydrogène, il n'en résulte aucun avantage, car la décomposition de l'eau consomme exactement autant de chaleur qu'en dégage la combustion de l'hydrogène.

De ce qui précède, il ressort que l'introduction de vapeur d'eau n'est avantageuse que tant que l'on obtient des gaz aussi pauvres que possible en gaz carbonique, car dans ce cas on peut obtenir des gaz plus froids et d'un pouvoir calorifique plus élevé. L'hydrogène est beaucoup plus avantageux que l'oxyde de carbone car sa combustion fournit 34462 calories. En conséquence, il semble que les gaz riches en hydrogène sont particulièrement avantageux toutes les fois qu'il s'agit d'obtenir une température très élevée ; il n'en est rien en réalité car la chaleur spécifique de la vapeur d'eau résultant de la combustion de l'hydrogène est double de celle du gaz carbonique. En raison de cette circonstance et de leur teneur en gaz carbonique, les gaz mixtes ne permettent pas d'obtenir une température sensiblement plus élevée que les gaz obtenus dans les gazogènes Ebelmen, alimentés par de l'air sous haute pression. Le tableau suivant rend compte de cette différence.

	Thwaite	Mond	Ebelmen	Ebelmen	Hörde
CO volumes $^0/_0$	24,50	11,00	33,04	27,20	31,16
H » »	6,60	29,00	4,43	14,00	2,06
CH^4 » »	4,60	2,00	—	—	—
CO^2 » »	8,90	16,00	0,41	5,50	9,04
Az » »	55,40	42,00	62,12	53,30	57,74
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Calories fournies par un mètre cube de gaz	1302,02	1270,00	1111,14	1189,49	991,77
Volume d'air nécessaire à la combustion d'un mètre cube de gaz.	1,181	1,155	0,900	0,993	0,800
Température de combustion théorique	1908°	1920°	1953°	1989°	1803°

Il ressort de ces chiffres que la plus haute température que l'on puisse obtenir avec des gaz hydrogénés est théoriquement 1989° tandis que les gaz ordinaires ne permettent d'obtenir que 1953°. Bien que la différence soit relativement très faible (36°) il peut arriver que dans certains cas particuliers on ait avantage à produire des gaz hydrogénés, malgré les inconvénients de l'introduction de vapeur d'eau dans le gazogène. Les conditions dans lesquelles se produit la combustion de l'hydrogène, en présence de certains autres gaz, l'oxyde de carbone, par exemple, ne sont pas encore parfaitement connues. L'on a remarqué que la propagation de la combustion est beaucoup plus rapide dans des mélanges renfermant de l'hydrogène que dans des mélanges ne renfermant que l'oxyde de carbone comme gaz combustible ; cette remarque a été faite à l'occasion d'essais entrepris en vue d'employer les gaz mixtes dans des moteurs.

Bunsen a fait des observations amenant à la même conclusion : tandis que la vitesse de propagation de l'inflammation n'est que de 1 mètre par seconde dans un mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone pur, cette vitesse atteint 30 mètres dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène purs. De plus, Bunsen a établi que si l'on enflamme un mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'une quantité d'oxygène insuffisante pour assurer la combustion complète, la combustion de l'hydrogène est beaucoup plus complète que celle de l'oxyde de carbone ; à certaines températures, l'affinité de l'oxygène est beaucoup plus grande vis-à-vis de l'hydrogène que vis-à-vis de l'oxyde de carbone.

Un mélange d'hydrogène et d'oxygène renfermant 75 $^0/_0$ de gaz incombustible (CO^2 par exemple) n'est plus inflammable ; et même lorsque l'hydrogène est mélangé à plus de 90 $^0/_0$ d'oxygène, il n'est plus combustible ([2]). Enfin Borchers ([3]) a montré récemment qu'à très haute température (au-dessus de 2000°) l'hydrogène n'est plus combustible. Dans une conférence faite en 1902, au sujet de la température minimum de formation de carbure de calcium, cet auteur dit : « Le gaz d'éclairage ne peut servir de combustible car il contient trop d'hydrogène, gaz qui n'est plus combustible à ces hautes températures et n'est par suite qu'une gêne. Une expérience faite par Mögenburg est particulièrement frappante : dans un creuset on introduit du gaz d'éclairage très fortement chauffé au moyen de l'arc électrique et en même temps de l'oxygène presque pur, en quantité telle que les flammes s'échappant du creuset ne soient plus éclairantes, la plus grande partie du carbone est brûlée à l'état d'oxyde de carbone, une petite quantité à l'état de gaz carbonique, tandis que l'hydrogène se retrouve quantitativement dans les produits de la combustion. Cette expérience montre nettement qu'à très haute température, l'hydrogène ne brûle ni avant ni en même temps que le carbone ».

On a encore proposé d'introduire dans les gazogènes, outre l'air atmosphérique, les produits d'une

(1) Dans son ouvrage *Die Motoren*, 3e éd. **1897**, p. 92, Musil dit : « les gaz ne doivent quitter le générateur qu'avec une température de 500 à 600° », résultat impossible à obtenir dans la pratique.
(2) Bunsen. — *Gasometrische Methoden*, 2e éd., **1877**, p. 337 et 349.
(3) *Z. für Elektrochemie*, **1902**, p. 349.

combustion (Siemens) des gaz de haut-fourneau, de l'air Linde plus riche en oxygène que l'air ordinaire, etc. En ce qui concerne l'emploi de ce dernier en particulier, le professeur Hempel lui prédit un grand succès (1) et la *Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses* (Association pour l'encouragement de l'Industrie) a offert une médaille d'or et un prix de 3000 marcs au meilleur travail sur les gaz de générateurs obtenus avec l'air Linde (2).

Les calculs qui suivent ont pour but d'établir les réactions chimiques et thermiques qui se passent dans les gazogènes suivant les différents gaz qui les alimentent. Nous considérons les cas suivants :

1° Introduction d'air atmosphérique seul ;
2° Introduction d'air et de vapeur d'eau ;
3° Introduction d'air et de gaz de haut-fourneau ;
4° Introduction d'air enrichi en oxygène et de vapeur d'eau ;
5° Introduction d'air enrichi en oxygène et de gaz de haut-fourneau.

Dans ces calculs, nous prendrons pour base les chaleurs de combustion suivantes (3).

1. Carbone à l'état d'oxyde de carbone	2 473	calories
2. » » de gaz carbonique.	8 080	»
3. Oxyde de carbone à l'état de gaz carbonique	2 403	»
4. Hydrogène à l'état d'eau liquide.	34 462	»
5. » » de vapeur d'eau	29 633	»
6. Carbures d'hydrogène peu denses brûlant à l'état d'eau et de gaz carbonique	11 856	»
7. Id. carbures lourds	11 168	»

On sait que les différents expérimentateurs ont obtenu des chiffres variables ; mais ces différences sont si peu importantes qu'elles sont sans influence sur le résultat des calculs qui suivent. En ce qui concerne la chaleur spécifique et la densité des gaz nous avons adopté les valeurs suivantes :

Pour plus de simplicité, on n'a pas tenu compte de l'augmentation de la chaleur spécifique aux hautes températures.

	Chaleur spécifique	Poids d'un mèt. cube		Chaleur spécifique	Poids d'un mèt. cube
Oxyde de carbone . . .	0,2479	1,251330	Azote	0,2440	1,255230
Hydrogène.	3,4046	0,089582	Air atmosphérique . . .	0,2370	1,293909
Méthane	0,5430	0,715490	Oxygène	0,2175	1,430030
Carbures lourds C^2H^4 . .	0,3880	1,251780	Vapeur d'eau	0,4759	0,804580
Gaz carbonique	0,2164	1,966330	Carbone et houille à gaz.	0,2411	—

En plus, on a supposé que l'air atmosphérique se compose exactement de 23 % en poids d'oxygène et 77 % d'azote et l'on a négligé les petites quantités d'humidité et de gaz carbonique qu'il renferme toujours.

La figure 1 (p. 44) représente schématiquement la forme d'un gazogène ; la ligne *cd* le divise en deux parties dans chacune desquelles domine une température uniforme : t_1 dans la partie inférieure, t_2 dans la partie supérieure. Dans la réalité, il n'en est pas exactement ainsi, mais cette différence n'influe pas sur les calculs d'une manière sensible.

I. — Gazogène alimenté d'air seul

L'air arrivant posède la température t_0 et dans l'espace supérieur le carbone doit être oxydé à l'état d'oxyde. Nous supposerons que le carbone est présent sous forme de coke provenant de la distillation de houille à gaz dont la teneur en cendres peut être négligée. Par suite, 1 kilogramme de carbone dégage dans la partie inférieure du gazogène 2473 calories et fournit théoriquement.

$$2{,}3333 \text{ kil. de } CO + 4{,}4638 \text{ kil. Az.}$$

Les gaz produits sont portés à la température t_1 et, comme nous prenons 0° comme point de départ, ils absorbent

$$2{,}3333 \times 0{,}2479 \times t_1 + 4{,}4638 \times 0{,}2440 \times t_1 \text{ calories}$$

Mais, d'autre part, on a introduit 5,7971 kil. d'air possédant une température de t_0^o qui ont cédé par conséquent $5{,}7971 \times 0{,}2370\, t_0$ au système. En outre, le kilogramme de carbone qui a été brûlé possédait déjà la température de l'enceinte, soit t_1, soit $0{,}2411\, t_1$ calories.

La chaleur nécessaire pour l'échauffement des gaz est donc :

$$(2{,}3333 \times 0{,}2479 + 4{,}4638 \times 0{,}2440 - 0{,}2411)\, t_1 - 5{,}7971 \times 0{,}2370\, t_0$$

Mais il a fallu encore remplacer le kilogramme de carbone transformé en oxyde par une même quantité de carbone emprunté à l'espace *c d e f* que l'on dut porter de la température t_2^o à la température t_1^o, ce qui exige $0{,}2411\, (t_1 - t_2)$ calories. Cette quantité de chaleur additionnée avec la précédente donne :

$$1{,}6676\, t_1 - 1{,}3739\, t_0 - 0{,}2411\, t_2.$$

(1) *Chemische Industrie*, janvier **1899**.
(2) *Verhandlungen des Vereins zur Beforcerung d. Gewerb*, **1901**, p. 32.
(3) Bunsen. — *Gasometrische Methoden*, **1877**, p. 307 d'après Favre et Silbermann.

Comme la température du système est restée constante on peut écrire que les quantités de chaleur formées égalent celles que l'on a employées et l'on a la première équation :

I. $$2473 = 1{,}6676\, t_1 - 1{,}3730\, t_0 - 0{,}2411\, t_2.$$

Dans la partie supérieure de l'appareil la houille à gaz [1] qui possédait la température extérieure (prise égale à 0° pour plus de simplicité) doit être portée à la température t_2.

La houille à gaz se compose de :

0,5500	kilogramme	de carbone fixe
0,1150	»	de cendres
0,1000	»	d'eau
0,2350	»	de substances volatiles
1,0000	kilogrammes	

Par suite, pour obtenir 1 kilogramme de coke, substance qui sert de départ au calcul précédent, il faut employer 1,8182 kil. de houille à gaz. Les produits que fournit la distillation sont les suivants [2] :

	Volume %	Poids en kilogrammes
Gaz carbonique	1,2 × 1,96633	= 2,3596
Carbures lourds C^mH^n	3,2 × 1,25178	= 4,0057
Oxyde de carbone	7,2 × 1,25133	= 9,0096
Hydrogène	48,9 × 0,089582	= 4,3806
Méthane	35,8 × 0,71549	= 25,6145
Azote	3,7 × 1,25523	= 4,6444
	100,0	50,0144

Donc 1 mètre cube des produits de distillation pèse 0,500144 kil. Si l'on tient compte de sa teneur en eau, 1 kilogramme de houille à gaz fournit les produits de distillation suivants :

	= 0,100000	kilogramme	de vapeur d'eau
2,3593 × 0,2350 : 5,0144	= 0,011087	»	gaz carbonique
4,0057 × 0,2350 : —	= 0,018821	»	carbures lourds
9,0096 × 0,2350 : —	= 0,042333	»	oxyde de carbone
4,3806 × 0,2350 : —	= 0,020583	»	hydrogène
25,6145 × 0,2350 : —	= 0,120353	»	méthane
4,6444 × 0,2350 : —	= 0,334999	»	azote
	0,334999	kilogrammes	

Et comme 1 kilogramme de coke exige 1,8182 de houille à gaz pour sa formation, il est nécessaire de multiplier les chiffres qui précèdent par 1,8182 pour connaître les quantités de produits volatils correspondant à 1 kilogramme de coke ; ce calcul fournit les résultats suivants :

Vapeur d'eau	0,1818	kilogramme
Gaz carbonique	0,6202	»
Carbures lourds	0,0342	»
Oxyde de carbone	0,0770	»
Hydrogène	0,0374	»
Méthane	0,2185	»
Azote	0,0397	»
	0,6091	kilogramme

Nous avons déjà vu que les produits de la gazéification de 1 kilogramme de coke, en supposant qu'il ne se forme pas de gaz carbonique, sont:

2,3333 kilogrammes d'oxyde de carbone
4,4638 » d'azote

En y ajoutant les produits de la distillation de la houille à gaz correspondante, on voit que 1,8182 kil. de celle-ci fournit 0,6091 + 2,3333 + 4,4638 = 7,4062 kil. de gaz et 1 kilogramme donne par suite 4,07 kil. de gaz possédant la composition suivante :

	I % en volume	II % en poids
Vapeur d'eau	2,46	3,49
Gaz carbonique	0,24	0,14
Carbures lourds	0,46	0,42
Oxyde de carbone	32,56	29,71
Hydrogène	0,49	6,30
Méthane	2,96	4,74
Azote	60,81	55,34
Total	99,99	100,14

(1) Nous avons choisi la houille à gaz, bien que l'anthracite et le coke soient généralement les charbons utilisés dans les gazogènes, parce que nous estimons que les gazogènes ne supplanteront les générateurs de vapeur que lorsque cette sorte de combustible sera employée. L'anthracite est trop coûteux et trop peu répandu pour que l'emploi puisse en devenir aussi général qu'il serait nécessaire. Sous le nom de houille à gaz, nous comprenons du charbon très menu ou même du poussier, dont le prix n'est guère que le quart de celui de l'anthracite.

(2) *Die chemische Technologie der Brennstoffe*, F. Fischer, 1901, p. 186.

Un kilogramme de houille à gaz de la composition que nous avons admise fournit au total 3,53 m. c. de gaz.

Dans l'espace *c d e f* il faut non seulement élever la température de la houille à t_2, mais il faut encore lui fournir les 42 calories nécessaires à la mise en liberté des produits volatils renfermés dans 1 kilogramme de houille. En admettant 0,2411 comme chaleur spécifique de cette houille, il faut au total :

$$1{,}8182 \times 0{,}2411\, t_2 + 1{,}8182 \times 42 \text{ calories.}$$

Les gaz entrant dans cette partie de l'appareil cèdent la chaleur correspondant à un abaissement de température de t_1 à t_2. On a donc :

$$1{,}8182 \times 0{,}2411\, t_2 + 1{,}8182 \times 42 = (2{,}333 \times 0{,}2479 + 4{,}4638 \times 0{,}2440\, (t_1 - t_2),$$

car il est évident que la distillation et l'élévation de température de l'espace sont uniquement causés par la chaleur cédée par les gaz qui passent au travers de la houille accumulée en cet endroit.

On a donc une nouvelle équation :

II. $$t_2 = \frac{1{,}6676\, t_1 - 76{,}3644}{2{,}1060}.$$

Des équations I et II, on peut tirer la valeur de t_1.

$$t_1 = \frac{5\,189{,}5885 + 2{,}8934\, t_0}{3{,}1099}.$$

Le tableau suivant montre la grande influence qu'exerce la température de l'air soufflé dans le gazogène sur la température régnant dans celui-ci. Les températures ainsi calculées sont naturellement des maxima théoriques que le rayonnement, la formation de scories, la présence d'humidité et de gaz carbonique dans l'air soufflé contribuent à abaisser. La présence de ces corps dans l'air injecté dans le gazogène a pour effet d'augmenter encore le pouvoir calorifique des gaz quittant l'appareil avec la température t_2 ; d'autre part, dans la pratique, on n'obtient jamais de gaz absolument exempts de gaz carbonique, ce qui a pour effet d'augmenter un peu les températures t_1 et t_2.

t_0	t_1	t_2
0	1 669°	1 280°
500	2 134°	1 653°
1 000	2 599°	2 022°

Si l'air est injecté dans le gazogène avec une certaine pression, il en résulte que la quantité de houille distillée et gazéifiée par unité de temps et par mètre carré de la section du gazogène augmente. Par suite, les pertes de chaleur par rayonnement deviennent relativement plus faibles et la températurure du gazogène plus élevée. Dans les gazogènes fonctionnant à température élevée, les scories peuvent être retirées à l'état liquide ; il est à recommander d'installer des gazogènes alimentés d'air sous pression le plus près possible des appareils utilisant le gaz qu'ils produisent de façon à éviter les pertes de chaleur.

Dans la pratique, il faut éviter que les températures t_1 et t_2 ne deviennent pas trop élevées ; sans cela, la maçonnerie arriverait à fondre et les parties en fer non refroidies ou non protégées seraient rapidement mises hors de service. Pour maintenir la température t_1 dans des limites convenables on a généralement recours aujourd'hui à l'injection de vapeur d'eau.

II. Le gazogène est alimenté d'air et de vapeur.

Dans ce cas comme dans le précédent nous prenons 1 kilogramme de carbone solide comme point de départ, et en tenant compte des réactions qui s'accomplissent nous arrivons comme précédemment dans l'égalité I : $2473 = 1{,}6676\, t_1 - t_1\, 3739\, t_0 - 0{,}2411\, t_2$.

Pour décomposer w kilogramme de vapeur d'eau possédant la température τ degré, il faut 0,6676 w kilogramme de carbone (1) ; on obtient ainsi 5,5556 w kilogramme d'oxyde de carbone et 0,1111 w kilogramme d'hydrogène et cette décomposition absorbe 1643 w calories (2). Les quantités d'oxyde de carbone et d'hydrogène formées ont été portées de 0 à t_1 degré et ont absorbé : $1{,}5556\, w\, 0{,}2479\, t_1 + 0{,}1111\, w .\, 3{,}4046\, t_1$.

(1) Comme cela a déjà été dit, la quantité de vapeur w que l'on peut injecter sans nuire à la marche du gazogène dépend de la température de cette vapeur, de celles de l'air et du charbon et de la composition chimique de ce dernier.

(2) 1 kilogramme d'hydrogène brûlant à l'état de vapeur d'eau dégage 29 633 calories ; 1 kilogramme d'eau renfermant 1/9 de kilogramme d'hydrogène celui-ci dégage $\frac{29\,633}{9} = 3292$ calories ce qui représente la quantité de chaleur nécessaire pour décomposer 1 kilogramme d'eau. On obtient 8/9 de kilogramme d'oxygène qui assurent la combustion de 6/9 de kilogramme de carbone à l'état d'oxyde en dégageant $2473 \times \frac{6}{9} = 1649$. La quantité de chaleur réellement nécessaire pour décomposer 1 kilogramme de vapeur n'est donc que $3292 - 1649 = 1643$ calories. Si l'on introduit l'eau à l'état liquide il faut dans le calcul remplacer 1643 calories par 2180.

Mais la vapeur d'eau employée possède la température τ ; de plus le carbone possède déjà au moment de la combustion la température t_1 et apporte une quantité de chaleur représentée par $0,6667\,w \times 0,2411\,t_1$ (la température initiale étant toujours 0°). Donc la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer les gaz produits aux dépens de la vapeur injectée est

$$1,5556\,w.\,0,2479\,t_1 + 0,1111\,w.\,3,4046\,t_1 - 0,667\,w.\,0,2411\,t_1 - 0,4750\,w\tau.$$

Le carbone destiné à remplacer les $0,6667\,w$ kilogrammes gazéifiés par la vapeur a dû être élevé de la température t_2 à la température t_1 ce qui exige $0,6667\,w.\,0,2411\,(t_1 - t_2)$. Cette quantité ajoutée à la quantité précédente donne

$$1,5556w.0,2479t_1 + 0,1111w.3,4046t_1 - 0,6667w.0,2411t_1 - 0,4750w\tau + 0,6667w.0,2411(t_1 - t_2).$$

D'où l'on tire

$$a) \qquad -1\,643\,w = 0,7639\,wt_1 - 0,4750\,w\tau - 0,1607\,wt_1.$$

Dans la partie $a\ b\ c\ d$ du gazogène la transformation de 1 kilogramme de carbone en oxyde fournit 2473 calories, et simultanément la décomposition de la vapeur d'eau consomme $1643\,w$ calories.

L'équation établie précédemment permet de calculer la température qui règne pendant la décomposition de w kilogramme de vapeur à la température τ

$$b) \qquad 2\,473 - 1\,643\,w = 1,6667\,t_1 - 1,3739\,t_0 - 0,2411\,t_2 + 0,7139\,wt_1 - 0,4750\,w\tau - 0,1607\,wt_2.$$

Dans la pratique, le gaz de gazogène contient toujours une certaine proportion de gaz carbonique provenant, non seulement, de la distillation mais, pour la plus grande partie, de la gazéification. Par suite, il est nécessaire de tenir compte de la formation de ce gaz dans ce qui précède.

Pour former c kilogramme de gaz carbonique, il faut $0,2727\,c$ kilogramme de carbone et $0,7273\,c$ kilogramme d'oxygène, ce dernier est dans l'air mélangé à $2,4349$ kil. d'azote.

La combustion de $0,2727\,c$ kil. de carbone à l'état de gaz carbonique dégage $8080.\,0,2727\,c$ calories. On a donc l'équation

$$c) \qquad 2\,203,4160\,c = 0,8105\,ct_1 - 0,7494\,ct_0 - 0,657\,ct_2.$$

Cette équation additionnée avec l'équation b) fournit la nouvelle égalité

$$\text{II} \qquad t_1 = \frac{2\,473 - 1\,643\,w + 2\,203,2160\,c + t_2\,(0,2411 + 0,1607\,w + 0,0657\,c) + t_0\,(1,3736 + 0,7494\,c) + 0,4750\,w\tau}{1,6676 + 0,7639\,w + 0,8105\,c}$$

La composition moyenne des gaz fournis par un gazogène à coke alimenté d'air et de vapeur est la suivante (1) :

	°/₀ en volume	°/₀ en poids		°/₀ en volume	°/₀ en poids
Gaz carbonique	6,05	10,0048	Hydrogène	9,42	0,7121
Oxyde de carbone . . .	25,82	27,2053	Azote	58,06	61,5564
Méthane	0,65	0,3928			

En prenant comme base ce rapport entre l'oxyde de carbone et le gaz carbonique on a

$$\underbrace{(2,3333 + 1,5556\,w)}_{CO} : \underbrace{c}_{CO^2} = 32,3093 : 11,8963,$$

d'où l'on tire

$$c = 0,8591 + 0,5728\,w.$$

En introduisant cette valeur de c dans l'équation II on obtient

$$\text{III} \qquad t_1 = \frac{4\,365,9547 - 380,8833\,w + t_2(0,2975 + 0,1983\,w) + t_0(2,0177 + 0,4293\,w) + 0,4750\,w\tau}{2,3639 + 1,2282\,w}$$

Pour obtenir ce résultat il faut gazéifier $(1 + 0,6667\,w + 0,2727\,c)$ kil. ou $(1,2343 + 0,8229\,w)$ kil. de carbone. Dans la partie du gazogène le charbon à gaz, possédant la composition déjà indiquée, doit être porté à la température t_2 et distillé, ce qui s'opère par la chaleur empruntée aux produits de gazéification de $(1,2343 + 0,8229\,w)$ kil. de carbone ; on a par suite :

$$d) \qquad \underbrace{(1,2343 + 0,8229\,w)\,1,8183.}_{\text{Houille à gaz}}\,0,2411\,t_2 + (1,2343 + 0,8229\,w) \times 42 \times 1,8182$$

$$= \left\{ \underbrace{(2,3333 + 1,5556\,w)}_{CO}\,0,2479 + \underbrace{0,1111\,w.}_{H}\,3,4046 + \underbrace{(0,8591 + 0,5728\,w)}_{CO^2}\,0,2164 + \left[\underbrace{4,4648 + 2,4349\,(0,8591 + 0,5728\,w)}_{Az}\right]0,2440 \right\}(t_1 - t_2).$$

(1) *Die chemische Technologie der Brennstoffe*, F. Fischer, 1901.

D'où l'on tire

$$e) \qquad t_2 = \frac{(2,3639 + 1,2282\, w)\, t_1 - 94,2566 - 62,8403\, w}{2,9050 + 1,5890\, w}.$$

La température des gaz quittant le gazogène doit être t_2. En outre, la température ne doit pas descendre au-dessous de 1000°, sans cela la décomposition de la vapeur d'eau ne serait plus assurée : aussi poserons-nous $t_1 = 1100°$. En introduisant ces valeurs dans l'équation III on obtient l'équation suivante qui fournit la valeur à donner à w (quantité de vapeur injectée) pour les diverses températures τ et t_2 et suivant celle de l'air alimentant le gazogène :

$$\text{IV.} \qquad w = \frac{1\,345,3580 - 4,4532\, t_0 + 1,3799\, \tau}{2(2\,496,5483 - 0,6822\, t_0 - 0,7548\, \tau)}$$

$$\pm \sqrt{\frac{5\,874,8009 + 5,8614\, t_0}{2\,496,5483 - 0,6822\, t_0 - 0,7548\, \tau} + \left[\frac{1\,345,3580 - 4,4432\, t_0 - 1,3799\, \tau}{2(2\,496,5483 - 0,6822\, t_0 - 0,7548\, \tau)}\right]^2}$$

Si l'on prend pour matière première une houille à gaz possédant la composition déjà indiquée, et si l'on admet que les carbures lourds ne sont pas décomposés, on obtient un gaz combustible possédant la composition suivante :

Vapeur d'eau	$0,2244 + 0,1496\, w$
Gaz carbonique	$0,8899 + 0,5783\, w$
Carbures lourds	$0,0423 + 0,0282\, w$
Oxyde de carbone	$2,4285 + 1,6191\, w$
Hydrogène	$0,0452 + 0,1413\, w$
Méthane	$6,2706 + 0,1804\, w$
Azote	$6,6047 + 1,4274\, w$

L'expression suivante permet de calculer la quantité de houille à gaz théoriquement consommée

$$(1,2343 + 0,8229\, w)\; 1,8182.$$

Les données du tableau II ont été calculées en se basant sur les calculs théoriques qui précèdent. Elles permettent de prévoir les conditions de fonctionnement d'un gazogène alimenté d'air atmosphérique et de quantités croissantes de vapeur d'eau possédant tous deux des températures variant entre 100 et 1000°. Les quantités de vapeur d'eau ont été choisies telles que la température t_1 ne descende jamais au-dessous de 1100°, et que la proportion de gaz carbonique dans le gaz obtenu soit aussi faible que possible. Il s'ensuit que la température des gaz quittant l'appareil est aussi basse que possible : 830° environ.

1. Les nombres de la colonne 3 de ce tableau II montrent que la quantité de vapeur introduite peut varier entre 1,51 kil. et 6,14 kil. lorsque la température de cette vapeur varie entre 100 et 1000°. Ce dernier cas correspond à une augmentation de 4,63 kil. de vapeur, soit 307 % de la quantité primitive. Les nombres de la colonne 26 du même tableau montrent que la quantité de vapeur injectée, rapportée à 1 kilogramme de houille à gaz varie entre 0,336 kil. et 0,537 kil. et qu'elle peut être augmentée de 0,201 kil., soit presque 60 % par une élévation de température de 100 à 1000°.

2. Les chiffres de le colonne 25 montrent que la quantité de houille à gaz nécessaire, rapportée à chaque kilogramme de vapeur injectée est de 2,980 kil. à 100°, et de 1,862 kil. à 1000°, diminuant de 1,118 kil., soit près de 38 % par l'augmentation de température. Pour atteindre la température nécessaire à la décomposition de l'eau, on consomme d'autant moins de charbon que l'on opère à température plus élevée.

3. La quantité de chaleur que peut dégager le volume de gaz produit par 1 kilogramme de houille à gaz est de 5935 calories en opérant à 100°, et de 6610 calories à 1100°. Elle n'augmente que de 675 calories, soit 11 % (colonne 23).

4. Si l'on fait varier la température de l'air et de la vapeur alimentant le gazogène entre 100 et 1000°, la quantité de houille nécessaire pour obtenir 1000 calories, varie entre 0,169 kil. et 0,151 kil., diminuant ainsi de 0,018 kil., soit 11 % (colonne 24).

Il est bon de contrôler au moyen de pyromètre la température de l'air injecté, de la vapeur et celle des gaz quittant le gazogène ; ce dernier pyromètre peut être mis en contact avec un signal électrique qui avertit le personnel dès que la température de ces gaz devient anormale. Dans le cas où le gazogène n'est pas situé à proximité des appareils où s'effectue l'utilisation du gaz, il est à recommander d'utiliser la chaleur des gaz quittant l'appareil pour réchauffer l'air ou surchauffer la vapeur servant à son alimentation. La vapeur humide doit être évitée dans tous les cas.

Pour pouvoir régler la marche du gazogène d'après la température que possèdent les gaz qui le quittent, il est nécessaire de pouvoir régler séparément les quantités d'air et de vapeur injectées. L'injecteur de Körting présente l'avantage de ne pouvoir introduire ni de l'air seul ni de la vapeur seule. Dans le premier cas on évite la détérioration des parties en fer du gazogène, dans le second l'extinction du charbon ; on est ainsi mis à l'abri des défauts de vigilance du personnel. Lorsque la quantité de vapeur injectée est par trop considérable, l'analyse des gaz produits décèle une forte proportion de gaz carbonique, d'hydrogène et en outre de vapeur d'eau ; les équations données précédemment permettent même de calculer la proportion de vapeur d'eau pour laquelle le gazogène commence à s'éteindre.

Lorsque le charbon à distiller n'est pas seulement chauffé extérieurement, mais que le coke produit est surchauffé dans des cornues, il est possible d'obtenir un gaz encore mieux approprié à la production de hautes températures.

TABLEAU II

°/₀ de chaleur totale entrainée par les produits de la combustion lorsqu'ils se dégagent à 300°	**29**	14,05	13,90	13,77	13,67	13,56	13,45	13,35	13,25	13,16	13,08
Volume d'air nécessaire pour brûler 1 mètre cube de gaz	**28**	1,532	1,565	1,597	1,629	1,661	1,693	1,725	1,756	1,786	1,816
Température théorique de combustion du gaz	**27**	2136	2158	2178	2195	2213	2231	2248	2264	2279	2294
Quantité de vapeur que l'on peut injecter par kilogramme de houille	**26**	0,336	0,360	0,384	0,408	0,431	0,453	0,476	0,497	0,518	0,537
Poids de houille nécessaire pour gazéifier 1 hilogramme de vapeur	**25**	2,980	2,773	2,601	2,449	2,320	2,206	2,103	2,011	1,932	1,862
Kilogrammes de houille nécessaires pour obtenir 1 000 calories	**24**	0,169	0,166	0,164	0,162	0,160	0,158	0,156	0,155	0,153	0,151
Calories dégagées par le gaz provenant do 1 kilogramme de houille	**23**	5935	6015	6090	6156	6226	6310	6392	6469	6542	6610
Calories dégagées par combustion de 1 mètre cube de gaz	**22**	1667	1704	1740	1774	1810	1845	1880	1914	1947	1979
Volume de gaz donné par 1 kilogramme de houille	**21**	3,56	3,53	3,50	3,47	3,44	3,42	3,40	3,38	3,36	3,34
Poids de gaz donné par 1 kilogramme de houille à gaz	**20**	3,72	3,64	3,57	3,50	3,43	3,37	3,31	3,25	3,19	3,14
Température des gaz obtenus	**19**	839	837	835	834	832	830	828	826	824	823
Composition du mélange gazeux obtenu — En volume °/₀ — Az	**18**	43,50	42,18	40,86	39 56	38,27	36.99	35,74	34,51	33,31	32,14
Composition du mélange gazeux obtenu — En volume °/₀ — CH^4	**17**	4,73	4,75	4,78	4,81	4,84	4,88	4,92	4,96	5,00	5,04
Composition du mélange gazeux obtenu — En volume °/₀ — H	**16**	18,01	19,01	20,02	20,98	21,94	22,92	23,90	24.87	25,82	26,77
Composition du mélange gazeux obtenu — En volume °/₀ — CO	**15**	24,25	24,48	24,69	24,92	25,13	25,31	25,48	25,63	25,76	25,87
Composition du mélange gazeux obtenu — En volume °/₀ — C^2H^4	**14**	0,42	0,43	0,43	0.43	0 44	0.44	0,44	0,44	0,45	0,45
Composition du mélange gazeux obtenu — En volume °/₀ — CO^2	**13**	5,61	5,64	5,68	5,73	5,78	5,83	5,87	5,91	5,95	5.99
Composition du mélange gazeux obtenu — En volume °/₀ — H^2O	**12**	3,48	3,51	3,54	3,57	3,60	3,63	3,65	3,68	3,71	3,74
Composition du mélange gazeux obtenu — En poids °/₀ — Az	**11**	52,35	51,33	50,30	49,27	48,22	47,17	46,09	44,99	43.90	42,80
Composition du mélange gazeux obtenu — En poids °/₀ — CH^4	**10**	3,24	3,30	3,37	3,44	3,51	3,58	3 64	3,71	3,77	3,84
Composition du mélange gazeux obtenu — En poids °/₀ — H	**9**	1,55	1,65	1,76	1,87	1,98	2,09	2,21	2,32	2,41	2,55
Composition du mélange gazeux obtenu — En poids °/₀ — CO	**8**	29,10	29,67	30,25	30,84	31.43	32,01	32,62	33,25	33,86	34,49
Composition du mélange gazeux obtenu — En poids °/₀ — C^2H^4	**7**	0,51	0,52	0,53	0,53	0,54	0,55	2,56	0,57	0,59	0,60
Composition du mélange gazeux obtenu — En poids °/₀ — CO^2	**6**	10,56	10,78	10,98	11,19	11,41	11,63	11,85	12,08	12,31	12,53
Composition du mélange gazeux obtenu — En poids °/₀ — H^2O	**5**	2,69	2,75	2,81	2,86	2,91	2.97	3,03	3,08	3,13	3,19
Poids de la houille théoriquement nécessaire	**4**	4,50	4,88	5,28	5,76	6,31	6.97	7.78	8,75	9.95	11,43
Poids de la vapeur injectée *w*	**3**	1,51	1,76	2,03	2.35	2,72	3,16	3,70	4,35	5,15	6,14
Poids de l'air introduit, en kilogramme	**2**	10,73	11,12	11,54	12,05	12,66	13,36	14,27	15,39	16,69	18,32
Température t_0 de l'air et température τ de la vapeur injectés	**1**	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Numéro d'ordre		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Le charbon est introduit automatiquement et plus ou moins rapidement, suivant la marche du générateur ; il est soumis à la gazéification lorsqu'il est à l'état de coke, tandis que les scories s'écoulent à l'état fluide.

Lorsque le coke est chauffé à 1100° dans les cornues, le gaz carbonique est réduit à l'état d'oxyde de carbone ; l'humidité toujours contenue dans le charbon est également décomposée en hydrogène et oxyde de carbone.

III. Le gazogène est alimenté d'air et de gaz de haut-fourneau (1).

Jusqu'à ce jour, les gaz de haut-fourneau n'ont été employés qu'à réchauffer l'air alimentant celui-ci ou à produire de la vapeur.

Depuis quelque temps, l'excès de gaz est, dans quelques usines, employé soit pour le fonctionnement de moteurs à gaz de construction appropriée soit également pour le fonctionnement des machines soufflantes. Dans le cas où l'on possède des gazogènes à côté de hauts fourneaux, dans les aciéries Martin par exemple, on injecte dans le gazogène de la vapeur produite par la chaleur de combustion des gaz de haut fourneau. Cette vapeur est généralement humide, car elle a du parcourir toute une série de tuyaux de conduite avant de parvenir au gazogène ; on l'introduit telle que dans le gazogène, sans la surchauffer préalablement, dans l'espoir d'obtenir un gaz de meilleure qualité.

Il serait certainement beaucoup plus avantageux d'introduire directement l'excès de gaz de haut fourneau dans le gazogène, sans passer par l'intermédiaire de la vapeur.

En opérant ainsi, la poussière toujours entraînée par ces gaz serait arrêtée par leur passage dans le gazogène et leur purification simplifiée. En outre, on pourrait récupérer la chaleur entraînée par les gaz produits en les refroidissant par passage dans de vastes récupérateurs en matériaux réfractaires. Nous prendrons pour base de nos calculs un gaz de haut fourneau possédant la composition suivante :

Désignation	Proportion °/₀ en volume	Proportion °/₀ parties en poids	Kilogrammes par mètre cube de gaz
Vapeur d'eau	0,100	0,0653	0,0805
Gaz carbonique	0,090	0,1476	0,1770
Oxyde de carbone	0,261	0,2653	0,3266
Hydrogène	0,036	0,0026	0,0032
Azote	0,513	0,5230	0,6439
	1,000	1,0038	1,2312

Pour éviter toute explosion, le gaz et l'air doivent être injectés séparément dans le gazogène. Les calculs qui suivent sont basés sur les suppositions suivantes :

1° L'air atmosphérique est introduit dans le plan *a b* (*fig.* 1) avec la température t_0.

2° Le gaz de haut fourneau dans le plan *c d* avec la température de τ degrés.

3° Dans l'espace *e f g h*, la houille à gaz est portée de la température de l'air à la température t_3 et en outre distillée.

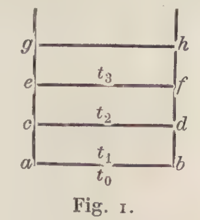


Fig. 1.

En raisonnant comme il a déjà été fait pour les cas I et II, la considération des réactions qui s'accomplissent dans l'espace *a b c d* conduit à poser la 1re équation :

$$\text{I.} \qquad 2473 = 1{,}6676\, t_1 - 1{,}3739\, t_0 - 0{,}2411\, t_2.$$

Dans l'espace *c d e f* doivent s'effectuer simultanément la réduction du gaz carbonique à l'état d'oxyde de carbone, la décomposition de la vapeur d'eau et l'échauffement à la température t_2 des gaz résultant de ces réactions ainsi que celui de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et de l'azote contenus dans le gaz de haut fourneau. Aux produits de gazéification de chaque kilogramme viennent s'ajouter *h* kilogrammes de gaz de haut fourneau à τ degrés lesquels nécessitent 0,0403 *h* kil. de carbone pour la réduction du gaz carbonique et 0,0435 *h* kil. de carbone pour la décomposition de la vapeur d'eau ; au total il faut donc 0,0838 *h* kil. de carbone. Ces deux réactions fournissent la première 0,1879 *h* kil. d'oxyde de carbone, la deuxième 0,0073 *h* kil. d'hydrogène et 0,1015 *h* kil. d'oxyde de carbone, soit au total 0,0073 *h* kil. d'hydrogène et 0,2894 *h* kil. d'oxyde de carbone. La réduction du gaz carbonique absorbe 3200 × 0,1476 *h* calories, la décomposition de la vapeur d'eau 1643 × 0,0653 *h* calories. Finalement on obtient :

(2,3333 + 0,2894 *h*) kil. d'oxyde de carbone + 0,0073 *h* kil. d'hydrogène + 4,4638 kil. d'azote auxquels s'ajoutent les gaz contenus déjà dans les *h* kilogramme de gaz de haut fourneau, soit : 0,2653 *h* d'oxyde de carbone + 0,0026 *h* d'hydrogène + 0,5230 *h* d azote.

Dans l'espace *c d e f* on doit élever à la température t_2 les quantités de gaz suivantes : (2,3333 + 0,2894 *h* + 0,2653 *h*) d'oxyde de carbone plus (0,0073 *h* + 0,0026 *h*) d'hydrogène plus (4,4638 + 0,5230 *h*) d'azote.

(1) La régénération des gaz de haut-fourneau. *Stahl und Eisen*, **1884**, p. 146 ; **1893**, p. 640 ; **1896**, p. 706, 869, 891 et 911.

Pour échauffer ces gaz de 0° à t_2 degré, il faut leur fournir :

$$(2,3333 + 0,5547\,h)\,0,2479\,t_2 + 0,0099\,h.\,3,4046\,t_2 + (4,4638 + 0,5230\,h).\,0,2440\,t_2 \text{ calories.}$$

Mais les 2,3333 d'oxyde de carbone et les 4,4638 kil. d'azote possèdent déjà la température t_1, ils apportent donc 2,3333, $0,2499\,t_1 + 4,4538,\ 0,2440\,t_1$ calories.

En outre, les h kilogrammes de gaz de haut-fourneau possédant la température τ apportent :

$$(0,2653\,h\tau.\,0,2479 + 0,1476.\,0,2164\,h\tau + 0,0026.\,3,4046\,h\tau + 0,5230.\,0,2440\,h\tau + 0,0653.\,0,4750\,h\tau).$$

Ces réactions ont employé $(1 + 0,0338\,h)$ kilogramme de carbone qui ont été remplacés par une égale quantité empruntée à la partie $efgh$ et qu'il a fallu porter de la température t_3 à la température t_2 ce qui a exigé $(1 + 0,0338\,h)\,(t_2 - t_3)$ calories.

On a donc :

$$3\,200.\,0,1476\,h - 1\,343,\ 0,0653\,h = (2,3333 + 0,5547\,h)\,0,2479\,t_2 + 0,0099\,h.\,3,4046\,t_2 + (4,4638 + 0,523\,h)\,0,2440\,t_2 - 2,3333.\,0,2479\,t_1 - 4,4638.\,0,2440\,t_1 - (0,2653.\,0,2479 + 0,1476.\,0;2164 + 0,0026.\,3,4046 + 0,5230.\,0,2440 + 0,0653.\,0,4750)\,h\tau - 0,0838\,h.\,0,2411\,t_2 + (1 + 0,0838\,h)\,(t_2 - t_3).\,0,2411.$$

D'où l'on tire l'équation nouvelle :

$$\text{II.}\quad 579,6079\,h = (1,9087 + 0,2988\,h)\,t_2 - 1,6676\,t_1 - (0,2411 + 0,0202\,h)\,t_3 - 0,2652\,h\tau.$$

Dans la partie $efgh$ de l'appareil, la houille à gaz, que nous supposerons posséder la température de 0° et la composition déjà indiquée, doit être portée à la température t_3. En outre, il faut lui fournir les 42 calories par kilogramme qu'absorbe la distillation. On a donc :

$$(1 + 0,0838\,h).\,1,8182.\,0,2411\,t_3 + (1 + 0,0838\,h)\,1,8182.\,42$$
$$\left\{(2,3333 + 0,5547\,h)\,0,2479 + 0,0099\,h.\,3,4046 + (4,4638 + 0,5230\,h)\,0,2440\right\}(t_2 - t_3).$$

D'où l'on tire la valeur de t_3 :

$$\text{III}\qquad t_2 = \frac{(1,6676 + 0,2988\,h)\,t_2 - 76,3644 - 6,4008\,h}{2,1060 + 0,3355\,h}.$$

Les équations I, II et III permettent de calculer les différentes valeurs théoriques des températures t_1, t_2, t_3, les poids h de gaz de haut-fourneau que l'on doit injecter suivant les différentes températures τ qu'il possède et suivant celles de l'air t_0. On peut enfin calculer la quantité de houille à gaz consommée dans chaque cas et la composition des gaz obtenus. Pour que le gaz carbonique et la vapeur d'eau contenus dans le gaz de haut-fourneau soient complètement décomposés il faut que t_2 égale 1100° ; on a par suite :

$$a)\qquad t_1 = \frac{2\,738,2100 + 1,3739\,t_0}{1,6676},$$

$$b)\qquad h = \frac{1\,585,3766 - 0,4609\,t_0 - 0,5585\,\tau}{2(298,2206 - 0,0889\,\tau)}$$
$$\pm\sqrt{\frac{1\,768,8286 + 2,8934\,t_0}{298,2206 - 0,0889\,\tau} + \left[\frac{1\,585,3763 - 0,4209\,t_0 - 0,5585\,\tau}{2(298,2206 - 0,0889\,\tau)}\right]^2}$$

D'après les calculs antérieurs, en admettant que les carbures lourds ne sont pas décomposés, la distillation de la houille à gaz fournit les produits suivants :

Vapeur d'eau	$(1 + 0,0838\,h)$.	1,8182.	$0,100000 = 0,1818 + 0,0152\,h$.
Gaz carbonique	»	»	$0,009707 = 0,0176 + 0,0015$ »
Carbures d'hydrogène lourds	»	»	$0,018859 = 0,0343 + 0,0029$ »
Oxyde de carbone	»	»	$0,042419 = 0,0771 + 0,0065$ »
Hydrogène	»	»	$0,020157 = 0,0366 + 0,0031$ »
Méthane	»	»	$0,120577 = 0,2192 + 0,0184$ »
Azote	»	»	$0,021862 = 0,0397 + 0,0333$ »

De son côté, la gazéification fournit les produits suivants :

Oxyde de carbone	$2,3333 + 0,5547\,h$.
Hydrogène	$0,0099\,h$.
Azote	$4,4638 + 0,5230\,h$.

La composition du gaz obtenu est donc la suivante :

Vapeur d'eau	$0,2818 + 0,0152\,h$.
Gaz carbonique	$0,0176 + 0,0015$ »
Carbures lourds	$0,0343 + 0,0029$ »
Oxyde de carbone	$2,4104 + 0,5612$ »
Hydrogène	$0,0366 + 0,0130$ »
Méthane	$0,2192 + 0,0184$ »
Azote	$4,5035 + 0,5563$ »

TABLEAU III

Numéro d'ordre		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
°/₀ de chaleur totale entraînée par les produits de la combustion se dégageant à 300°	29	14,16	14,12	14,08	14,03	13,98	13,93	13,89	13,84	13,80	13,75
Volume d'air nécessaire pour brûler 1 mètre cube de gaz	28	1,410	1,414	1,418	1,422	1,427	1,431	1,436	1,440	1,445	1,452
Température théorique de combustion du gaz	27	2118	2124	2131	2138	2145	2152	2159	2166	2174	2182
Quantité de gaz que l'on peut injecter par kilogramme de houille	26	0,568	0,658	0,751	0,847	0,948	1,055	1,163	1,270	1,385	1,508
Houille nécessaire pour la décomposition de 1 kil. de gaz de haut fourneau	25	1,761	1,519	1,331	1,181	1,054	0,948	0,860	0,787	0,722	0,663
Kilogrammes de houille nécessaires pour obtenir 1 000 calories	24	0,164	0,162	0,159	0,156	0,153	0,150	0,148	0,145	0,142	0,139
Calories dégagées par le gaz provenant de 1 kilogramme de houille	23	6080	6182	6288	6396	6524	6648	6778	6905	7036	7173
Calories fournies par la combustion d'un mètre cube de gaz	22	1567	1575	1580	1587	1595	1602	1610	1617	1625	1634
Volume de gaz donné par 1 kilogramme de houille	21	3,88	3,93	3,98	4,03	4,09	4,15	4,21	4,23	4,33	4,39
Poids du gaz donné par 1 kilogramme de houille	20	4,38	4,43	4,48	4,53	4,59	4,65	4,71	4,77	4,83	4,89
Températures t_3 des gaz obtenus	19	854	856	859	862	865	868	871	874	877	381
Composition des gaz obtenus, °/₀ en volume — Az	18	53,01	52,72	52,39	52,06	51,70	51,37	51,02	50,69	50,33	49,94
Composition des gaz obtenus, °/₀ en volume — CH^4	17	4,34	4,28	4,23	4,17	4,12	4,06	4,01	3,95	3,89	3,85
Composition des gaz obtenus, °/₀ en volume — H	16	7,43	7,58	7,74	7,90	8,07	8,24	8,41	8,58	8,76	8,94
Composition des gaz obtenus, °/₀ en volume — CO	15	31,50	31,75	32,02	32,30	32,58	32,85	33,12	33,39	33,69	33,99
Composition des gaz obtenus, °/₀ en volume — C^2H^4	14	0,39	0,38	0,38	0,37	0,37	0,36	0,36	0,35	0,35	0,35
Composition des gaz obtenus, °/₀ en volume — CO^2	13	0,13	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,11	0,11
Composition des gaz obtenus, °/₀ en volume — H^2O	12	3,20	3,16	3,12	3,08	3,04	3,00	2,96	2,92	2,87	2,82
Composition des gaz obtenus, °/₀ en poids — Az	11	58,85	58,57	58,28	57,99	57,68	57,37	57,05	56,72	56,40	56,05
Composition des gaz obtenus, °/₀ en poids — CH^4	10	2,75	2,72	2,69	2,66	2,63	2,59	2,56	2,53	2,50	2,47
Composition des gaz obtenus, °/₀ en poids — H	9	0,59	0,60	0,61	0,63	0,64	0,66	0,67	0,69	0,70	0,72
Composition des gaz obtenus, °/₀ en poids — CO	8	34,88	35,21	35,55	35,89	36,25	36,61	36,98	37,36	37,74	38,14
Composition des gaz obtenus, °/₀ en poids — C^2H^4	7	0,43	0,42	0,42	0,42	0,41	0,40	0,40	0,40	0,39	0,39
Composition des gaz obtenus, °/₀ en poids — CO^2	6	0,22	0,22	0,22	0,21	0,21	0,21	0,21	0,20	0,20	0,20
Composition des gaz obtenus, °/₀ en poids — H^2O	5	2,28	2,26	2,23	2,20	2,18	2,16	2,13	2,10	2,07	2,04
Poids de la houille théoriquement nécessaire	4	1,99	2,99	2,05	2,09	2,13	2,17	2,21	2,26	2,31	2,38
Poids du gaz injecté	3	1,13	1,33	1,54	1,77	2,02	2,29	2,57	2,87	3,20	3,20
Poids de l'air introduit, en kilogramme	2	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
Températures t_0 de l'air et τ du gaz de haut fourneau injectés	1	100	200	360	400	500	600	700	800	900	1000
Numéro d'ordre		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

La quantité théorique de houille à gaz consommée se calcule d'après l'expression :

$$(1 + 0{,}0838\,h)\ 1{,}8182 = 1{,}8182 + 0{,}1524\,h.$$

Les données précédentes ont servi à calculer les chiffres du tableau III ; ces chiffres permettent de prévoir les conditions de fonctionnement d'un gazogène alimenté d'air et de gaz de haut-fourneau, la température de ces deux gaz variant entre 100 et 1000°, la proportion de gaz de haut-fourneau h étant choisie de telle sorte que la température t_2 ne descende pas au-dessous de 1100° et enfin la température du gaz produit se maintenant dans les environs de 860°.

1° Les chiffres de la colonne 3 de ce tableau III montrent que la température propre du gaz de haut-fourneau variant entre 100° et 1000° la quantité absolue de gaz injecté peut varier entre 1,13 kil. et 3,56 kil. c'est-à dire qu'elle peut être augmentée de 2,43 kil. soit 215 %.

Si l'on rapporte ces quantités à 1 kilogramme de houille à gaz on voit (colonne 26) que l'élévation de température en question permet de passer de 0,568 kil. à 1,508 kil. ce qui représente une augmentation de 1,040 kil. soit environ 165 %.

2° Les chiffres de la colonne verticale 25 montrent que la quantité de houille nécessaire rapportée à 1 kilogramme de gaz de haut-fourneau introduit, est de 1,761 kil. à 100° et 0,663 kil. à 1000° elle diminue donc de 1,098 kil. soit 62 %. Il faut d'autant moins de charbon pour maintenir la température t_2 à 1100°, température nécessaire à la décomposition du gaz de haut-fourneau, que l'on opère à température plus élevée.

3° Les chiffres de la colonne 23 montrent que le nombre de calories que peut fournir le gaz provenant de 1 kilogramme de houille, est 6080 à 1000° et 7173 à 1000°. Différence 1093 calories, soit 18 % environ

4° Enfin la colonne 24 nous montre que si l'on calcule le poids de houille nécessaire pour produire un gaz donnant 1000 calories, ce poids tombe de 0,164 kil. à 100° à 0,139 kil. à 1000° diminuant ainsi de 15 % en raison de la température plus élevée de l'air et du gaz de haut-fourneau injectés.

IV. Le gazogène est alimenté d'air riche en oxygène et de vapeur d'eau

C'est à Linde que revient le mérite d'avoir fabriqué le premier de l'air plus riche en oxygène que l'air atmosphérique. D'après ses données, l'obtention d'un mètre cube d'air à 50 % d'oxygène exige un cheval-heure. Ce mètre cube d'air reviendrait donc à 0,04 fr. dans le cas de la vapeur comme force motrice et 0,01 fr. dans le cas d'une force hydraulique. Dans une communication ultérieure (5) Raoul Pictet affirme obtenir journellement 87 000 mètres cubes d'air à 50 % d'oxygène avec 650 chevaux heure. Dans ces conditions, si un groupe de hauts-fourneaux possède du gaz en excédent, après avoir assuré ses propres besoins en force motrice, chaleur et lumière, il serait peut être avantageux de l'employer à la production d'air Linde. Cependant, l'alimentation des appareils industriels de chauffage au moyen d'air riche en oxygène ne paraît pas devoir prendre un grand développement ; les matières réfractaires employées pour la construction de ces appareils ne possèdent pas une résistance suffisante pour que l'on puisse sans graves inconvénients élever leur température.

Pour cette même raison on ne peut songer à alimenter un gazogène exclusivement avec de l'air riche en oxygène car la maçonnerie serait rapidement mise hors de service.

Les calculs suivants montrent ce que l'on peut attendre de l'alimentation d'un gazogène au moyen d'air enrichi en oxygène et de vapeur ou d'un gaz susceptible de se décomposer. Nous supposerons que l'air employé renferme 50 % d'oxygène.

Comme 1 mètre cube d'azote pèse 1,2552 kil. et 1 mètre cube d'oxygène 1,4300 kil., 1 mètre cube d'air à 50 % d'oxygène pèse 1,3426 kil. Comme dans les calculs précédents, l'examen des réactions qui s'effectuent dans l'espace $a\,b\,c\,d$ nous amène à poser l'équation.

I. $$2\,473 = 0{,}3037\,t_1 - 0{,}6220\,t_0 - 0{,}2411\,t_2.$$

Nous avons en outre :

a) $$-1\,643\,w = 0{,}7039\,wt_1 - 0{,}4750\,w\tau - 0{,}1607\,wt_2,$$

b) $$2\,473 - 1\,643\,w = 0{,}9037\,t_1 - 0{,}6220\,t_0 - 0{,}2411\,t_2 + 0{,}7639\,wt_1 - 0{,}4750\,w\tau - 0{,}1607\,wt_2,$$

Pour former c kil. de gaz carbonique il faut 0,2727 c kil. de carbone et 0,7273 c kil. d'oxygène, ces derniers mélangés à 50 %, soit 0,7273 c kil. d'azote. On a donc.

$$8\,080.\ 0{,}2727\,c + ct_1.\ 0{,}2164 + 0{,}7273\,ct_1.\ 0{,}2440.$$

Si nous admettons que la chaleur spécifique de l'air Linde est de 0,2377, l'air Linde employé possédant la température t_0 cède 1,4546 c, 0,2377 t_0 calories.

Le carbone employé cède de son côté.

$$0{,}2727\,c.\ 0{,}2411\,t_1 \text{ calories}$$

$$8\,080.\ 0{,}2727\,c = 0{,}2164\,ct_1 + 0{,}7273\,c.\ 0{,}2440\,t_1 - 0{,}2727\,c.\ 0{,}2411\,t_1 - 1{,}4546\,c.\ 0{,}2377\,t_0 = (0{,}2114\,c. + 0{,}7273\,c.\ 0{,}2440 - 0{,}2727\,c.\ 0{,}2411)\,t_1 - 1{,}4546\,c. - 0{,}2374\,t_0.$$

En outre de ces gaz, il a fallu encore échauffer 0,2727 c kil. de carbone de t_2 à t_1 pour remplacer l'égale quantité qui a été transformée en CO^2 dans l'espace $a\,b\,c\,d$; ce qui exige 0,2727 c 0,2411 $(t_1 - t_2)$ cal.

Cette quantité ajoutée aux précédentes donne

$$8\,080.\ 0{,}2727\,c = (0{,}2164\,c + 0{,}7273\,c.\ 0{,}2440)\,t_1 - 1{,}4546\,c.\ 0{,}2377\,t_0 - 0{,}2727\,c.\ 0{,}2412\,t_2$$

c) $$2\,203{,}4160\,c = 0{,}3939\,ct_1 - 0{,}3458\,ct_0 - 0{,}0657\,ct_2.$$

Cette équation doit être ajoutée à l'équation C et l'on obtient :

II. $$t_1 = \frac{2\,473 - 1\,643\,w + 2\,203{,}41\,c + t_2(0{,}2411 + 0{,}1607\,w + 0{,}0657\,c) \qquad t_0\,(0{,}6220 + 0{,}3458\,c) + 0{,}4750\,w\tau}{0{,}9037 + 0{,}7639\,w + 0{,}3939\,c}$$

Nous devons avoir comme précédemment

$$c = 0{,}8591 + 0{,}5728\,w,$$

d'où l'on a

III. $$t_1 = \frac{4\,365{,}9547 - 380{,}8833\,w + t_2(0{,}2975 + 0{,}1983\,w) + t_0(0{,}9191 + 0{,}1881\,w) + 0{,}4750\,w\tau}{1{,}2421 + 0{,}9895\,w}$$

Pour obtenir cette température t_1, il faut gazéifier $(1 + 0{,}6667\ w + 0{,}2727\ c)$ kilogramme soit $(1{,}2343 + 0{,}8229\ w)$ kilogrammes de carbone. Dans l'espace *c d e f* la houille à gaz doit être portée à la température t_2 et distillée, résultat que l'on doit obtenir au moyen des produits de gazéification de $(1{,}2343 + 0{,}8229\,w)$ kilogramme de carbone. On a donc

d) $$\underbrace{(1{,}2343 + 0{,}8229\,w)\ 1{,}8182}_{\text{Houille à gaz}}.\ 0{,}2511\,t_2 + (1{,}2343 + 0{,}8229\,w)$$

$$42.\ 1{,}8182 = \left\{ \begin{array}{l} \underbrace{2{,}3333 + 1{,}5556\,w)}_{\text{CO}}.\ 0{,}2479 + \underbrace{0{,}1111\,w}_{\text{H}}.\ 3{,}4046 + \underbrace{(0{,}8591 + 0{,}5728\,w)}_{\text{CO}^2}.\ 0{,}2164 \\ + \left[\underbrace{1{,}3334 + 0{,}7273(0{,}8591 + 0{,}5728\,w)}_{\text{Az}}\right] 0{,}2440 \end{array} \right\} (t_1 - t_2).$$

D'où l'on tire enfin la température t_2 des gaz sortant du gazogène.

e) $$t_2 = \frac{(1{,}2421 + 0{,}9896\,w)\,t_1 - 94{,}2565 - 62{,}8403\,w}{1{,}7832 + 1{,}3503\,w}.$$

La température de l'espace *a b c d* ne doit pas descendre au-dessous de 1100° afin que la vapeur d'eau soit complètement décomposée. Si nous tenons compte de cette condition et que nous introduisions la valeur t_2 dans l'équation III, nous obtenons l'expression suivante de la valeur de w, quantité de vapeur que l'on peut injecter à différentes températures τ et t_0.

IV. $$w = \frac{1\,987{,}6973 + 1{,}5944\,t_0 + 0.8470\,\tau}{2(1\,780{,}6249 - 0{,}2675\,t_0 - 0{,}6414\,\tau} \pm \sqrt{\frac{5\,727{,}4163 + 1{,}6389\,t_0}{1\,780{,}6149 - 0{,}2675\,t_0 - 0{,}6414\,\tau} + \left[\frac{1\,987{,}6974 + 1{,}5944\,t_0 + 0{,}8470\,\tau}{2(1\,780{,}7149 - 0{,}2675\,t_0 - 0{,}6414\,\tau)}\right]^2}$$

Si nous prenons pour base la même houille à gaz que précédemment et si nous supposons que les carbures lourds ne sont pas décomposés, le gaz obtenu possède la composition suivante :

Vapeur d'eau	0,2244 + 0,1496 *w*.
Gaz carbonique	0,8809 + 0,1496 »
Carbures lourds	0,0423 + 0,0282 »
Oxyde de carbone	2,4285 + 1,6191 »
Hydrogène	0,0452 + 0,1413 »
Méthane	0,2706 + 0,1804 »
Azote	2,0072 + 0,4493 »

Le poids d'air nécessaire à 50 % d'oxygène se calcule comme il suit :

$$2.\ \left[\frac{1{,}3333 + 0{,}7273(0{,}8591 + 0{,}5722\,w)}{\text{Az}}\right] = 3{,}9162 + 0{,}8332\,w.$$

Les données qui précèdent ont servi à calculer les chiffres du tableau IV, lesquels indiquent les conditions de fonctionnement d'un gazogène alimenté d'air Linde et de vapeur d'eau possédant une température variant entre 100 et 1000°, la quantité de vapeur injectée w étant telle que la température t_1 se maintienne à 1100° au minimum et celle des gaz dégagés étant de 750° environ.

1° Les chiffres de la colonne 3 montrent que l'on peut injecter 2,66 kil. de vapeur d'eau à 100° ou 6,50 kil. de vapeur à 1000° soit une augmentation de 144 % dans ce dernier cas.

Si l'on rapporte ces quantités à celles de houille à gaz on voit que l'élévation de température de 100° à 1000° permet de faire passer la proportion de vapeur de 0,428 kil. à 0,544 kil. soit une augmentation de 0,116 kil. (27 %).

2° La quantité de houille nécessaire rapportée à 1 kilogramme de vapeur est de 2,338 kil. à 100° et 1,838 kil. à 1000° diminuant de 27 %.

3° Les gaz provenant de 1 kilogramme de houille dégagent 6566 calories lorsque le gazogène est alimenté d'air et de vapeur à 100° et 7010 calories à 1000°, augmentation de 7 %.

TABLEAU IV

	N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% de chaleur totale entraînée par les produits de la combustion lorsqu'ils se dégagent à 300°	29	12,22	12,20	12,18	12,16	12,14	12,12	12,10	12,08	12,06	12,04
Air nécessaire pour la combustion de 1 mètre cube de gaz	28	2,258	2,266	2,274	2,282	2,290	2,299	2,308	2,318	2,328	2,339
Température théorique de combustion des gaz	27	2454	2458	2462	2466	2470	2474	24-8	2482	248-	2491
Quantité de vapeur injectée par kilogramme de houille	26	0,428	0,441	0,453	0,466	0,479	0,492	0,504	0,518	0,530	0,544
Houille nécessaire pour décomposer 1 kilogramme de vapeur	25	2,338	2 269	2,206	2,145	2,087	2,034	1,982	1,932	1,885	1,838
Houille nécessaire à la production de 1 000 calories	24	0,152	0,151	0,150	0,149	0,148	0,147	0,146	0,145	0,144	0,143
Calories fournies par le gaz provenant de 1 kilogramme de houille	23	6566	6612	6636	6685	6737	6789	6841	6596	6951	7010
Calories dégagées par 1 mètre cube de gaz	22	2459	2467	2476	2485	2495	2505	2515	2526	2537	2549
Volume de gaz fourni par 1 kilogramme de houille	21	2,67	2,68	2,68	2,69	2,70	2,71	2,72	2,73	2,74	2,75
Poids du gaz fourni par 1 kilogramme de houille	20	2,41	2,40	2,40	2,39	2,38	2,37	2,36	2,35	2,34	2,33
Température t_2 des gaz dégagés	19	744	745	746	747	748	749	749	750	751	752
Composition du gaz obtenu — % en volume — Az	18	16,18	15,80	15,41	15,02	14,63	14,24	13,85	13,45	13,05	12,65
Composition du gaz obtenu — % en volume — CH^4	17	6,64	6,61	6,58	6,56	6,54	6,53	6,52	6,51	0,50	6,49
Composition du gaz obtenu — % en volume — H	16	29,73	30,23	30,75	31,27	31,81	32,33	32,87	33,42	33,98	34,55
Composition du gaz obtenu — % en volume — CO	15	34,09	34,02	33,94	33,86	33,77	33,68	33,58	33,48	33,37	33,26
Composition du gaz obtenu — % en volume — C^2H^4	14	0,59	0,59	0,59	0,59	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,57
Composition du gaz obtenu — % en volume — CO^2	13	7,87	7,86	7,85	7,83	7,81	7,79	7,77	7,75	7,73	7,71
Composition du gaz obtenu — % en volume — H^2O	12	4,90	4,89	4,88	4,87	4,86	4,85	4,83	4,81	4,79	4,77
Composition du gaz obtenu — % en poids — Az	11	22,41	22,01	21,60	21,19	20,78	20,37	19,96	19,54	19,10	18,64
Composition du gaz obtenu — % en poids — CH^4	10	5,26	5,29	5,32	5,35	5,37	5,39	5,41	5,41	5,41	5,41
Composition du gaz obtenu — % en poids — H	9	2,95	3,02	3,10	3,18	3,26	3,34	3,42	3,50	3,58	3,66
Composition du gaz obtenu — % en poids — CO	8	47,13	47,33	47,53	47,73	47,93	48,14	48,35	48,56	48,80	49,05
Composition du gaz obtenu — % en poids — C^2H^4	7	0,81	0,82	0,82	0,82	0,83	0,83	0,83	0,84	0,84	0,85
Composition du gaz obtenu — % en poids — CO^2	6	17,09	17,17	17,25	17,33	17,41	17,49	17,57	17,65	17,73	17,81
Composition du gaz obtenu — % en poids — H^2O	5	4,35	4,36	4,38	4,40	4,42	4,44	4,46	4,48	4,50	4,52
Poids de la houille théoriquement nécessaire	4	6,22	6,58	6,97	7,40	7,89	8,46	9,12	9,89	10,82	11 95
Poids de vapeur w	3	2,66	2,90	3,16	3,45	3,78	4,16	4,60	5,12	5,74	6 50
Poids d'air Linde à 50 % d'O injecté	2	6,13	6,34	6,56	6,40	7,07	7,39	7,76	8,19	8.71	8 34
Température t_0 de l'air Linde et température τ de la vapeur injectés	1	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Numéro d'ordre		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

4° La quantité de houille nécessaire pour l'obtention de gaz fournissant 1000 calories est de 0,152 kil. dans le premier cas et 0,143 kil. dans le second.

V. Le gazogène est alimenté d'air riche en oxygène et de gaz de haut-fourneau

Comme dans le cas précédent, la considération des réactions qui s'accomplissent dans l'espace *a b c d* permet de poser l'équation :

I. $$2473 = 0,9037\, t_1 - 0,6220\, t_0 - 0,2411\, t_2$$

La gazéification de 1 kilogramme de carbone au moyen d'air Linde renfermant 50 % d'oxygène fournit 2,3333 kil. d'oxyde de carbone et 1,3333 kil. d'azote, lesquels exigent 2,6667 kil. d'air Linde à t_0 degrés. Ces quantités de gaz doivent être élevées à t_2 dans l'espace *c d e f*.

(2,3333 + 0,2894 h + 0,2653 h) d'oxyde de carbone + 0,0073 h + 0,0026 h) d'hydrogène + (1,3333 kil. + 0,5203 h) d'azote.

De 0° à t_2 ces gaz absorbent une quantité de chaleur représentée par :

$$(2,3333 + 0,5547\, h)\ 0,2459\, t_2 + 0,0099\, h.\ 3,4046\, t_2 + (1,3333 + 0,5230\, h)\ 0,2440\, t_2.$$

Par contre l'oxyde de carbone et l'azote étant déjà à t_2 cèdent :

$$2,3333 + 0,2479\, t_1 + 1,3333.\ 0,2440\, t_1.$$

Les gaz de haut-fourneau apportent de leur côté (h kilogr.).

$$(0,2653\, h\tau.\ 0,2479 + 0,1476.\ 0,2164\, h\tau + 0,0026.\ 3,4046\, h\tau + 0,5230.\ 0,2440\, h\tau$$
$$+ 0,0653.\ 0,4750\, h\tau.$$

De même les 0,0838 h de carbone apportent :

$$0,0838\, h.\ 0,2411\, t_2,$$

tandis que la quantité de carbone (1 + 0,0838 h) empruntée à l'espace *e f g h* pour remplacer celui qui a été brûlé absorbe :

$$(1 + 0,0838\, h)\,(t_1 - t_3).\ 0,2411.$$

De ces échanges de chaleur on tire l'équation :

II. $$-579,6079\, h = (1,1448 + 0,2988\, h)\, t_2 - 0,9037\, t_1 - (0,2411 + 0,0202\, h)\, t_3 - 0,2652\, h\tau.$$

La température t_3 des gaz quittant le générateur est donnée par l'expression finale :

III. $$t_3 = \frac{0,9037 + 0,2988\, h)\, t_2 - 76,3644 - 6,4008\, h}{1,3521 + 0,3355\, h}.$$

Les équations I, II et III permettent de calculer les températures théoriques t_1, t_2, t_3, le poids de gaz de haut-fourneau h que l'on peut injecter suivant sa température τ et celle de l'air Linde t_0, enfin la quantité de charbon nécessaire et la composition du gaz obtenu.

Pour que la décomposition de la vapeur d'eau et du gaz carbonique soit complète, on doit avoir t_2 = 1100°.

D'où :

a) $$t_1 = \frac{2\,738,21 + 0,6220\, t_0}{0,9037},$$

b) $$h = \frac{635,6759 - 0,2087\, t_0 - 0,3586\,\tau}{2(298,2206 - 0,0890\,\tau)}$$
$$\pm \sqrt{\frac{2\,220,9201 + 0,8410\, t_0}{298,2206 + 0,0890\,\tau} + \left[\frac{635,6759 - 0,20871 - 0,3586\,\tau}{2(298,2206 - 0,0890\,\tau)}\right]^2}$$

Les produits de la distillation sont les mêmes que dans le cas précédent ; les produits de gazéification sont les suivants :

Oxyde de carbone	2,3333 + 0,5547 h.
Hydrogène	0,0099 h.
Azote	1,3333 + 0,5230 h.

La composition du gaz obtenu est par suite :

Vapeur	0,1818 + 0,0152 h.
Gaz carbonique	0,0176 + 0,0015 »
Carbures lourds	0,0343 + 0,0029 »
Oxyde de carbone	0,4104 + 0,5612 »
Hydrogène	0,0566 + 0,0130 »
Méthane	0,2192 + 0,0184 »
Azote	1,3730 + 0,5563 »

Le poids de houille à gaz théoriquement consommé est donné par l'expression :

$$1,8182 + 0,1524\, h.$$

Les données qui précèdent ont servi à calculer les chiffres du tableau V. Ce tableau permet de prévoir les conditions de fonctionnement d'un générateur alimenté continuellement d'air à 50 % d'oxygène et de gaz de haut-fourneau employés à des températures variant entre 100 et 1000° C, la quantité de gaz étant telle que les produits de la combustion n'atteignent pas une température supérieure à 800°.

1° Les chiffres de la colonne verticale 3 montrent que l'on peut injecter 1,99 kil. de gaz de haut-fourneau à 100° ou 3,67 kil. de gaz à 1000°, augmentation 1,68 kil. soit 84 %. Si l'on rapporte ces

TABLEAU V

	N°										
Numéro d'ordre		1	2	3	4	5	7	7	8	9	10
Températures t_0 de l'air Linde et τ du gaz de haut fourneau injectés	1	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Poids d'air injecté, en kilogramme	2	2,49	2,49	2,49	2,49	2,49	2,50	2,50	2,51	2,51	2,52
Poids du gaz injecté	3	1,99	2,13	2,28	2,44	2,61	2,79	2,98	3,19	3,42	3,67
Poids de la houille théoriquement nécessaire	4	2,12	2,14	2,17	2,19	2,22	2,24	2,27	2,30	2,34	2,38
Composition du mélange gazeux obtenu — $^0/_0$ en poids — H^2O	5	3,22	3,18	3,14	3,09	3,04	2,99	2,94	2,89	2,83	2,77
CO^2	6	0,31	0,31	0,30	0,30	0,29	0,29	0,28	0,28	0,27	0,27
C^2H^4	7	0,61	0,60	0,59	0,58	0,57	0,56	0,55	0,54	0,53	0,52
CO	8	53,46	53,35	53,24	53,11	52,99	52,84	52,69	52,53	52,37	52,19
H	9	0,95	0,95	0,95	0,96	0,96	0,97	0,97	0,97	0,98	0,98
CH^4	10	3,88	3,82	3,76	3,70	3,64	3,58	3,53	3,47	3,41	3,35
Az	11	37,57	37,79	38,02	38,26	38,51	38,77	39,04	39,32	39,61	39,92
Composition du mélange gazeux obtenu — $^0/_0$ en volume — H^2O	12	4,28	4,22	4,16	4,10	4,03	3,97	3,90	3,83	3,76	3,69
CO^2	13	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16	0,16	0,15	0,15	0,15	0,15
C^2H^4	14	0,52	0,51	0,50	0,50	0,49	0,48	0,47	0,47	0,46	0,45
CO	15	45,81	45,72	45,63	45,53	45,42	45,30	45,19	45,05	44,91	44,75
H	16	11,33	11,38	11,43	11,48	11,53	11,58	11,63	11,68	11,70	11,79
CH^4	17	5,81	5,73	5,64	5,55	5,47	5,38	5,29	5,20	5,11	5,02
Az	18	32,08	32,27	32,47	32,68	32,90	33,13	33,37	33,62	33,88	34,15
Température t_3 des gaz obtenus	19	772	776	780	784	789	794	798	803	808	813
Poids du gaz donné par 1 kilogramme de houille	20	3,11	3,15	3,20	3,25	5,30	3,36	3,42	3,48	3,54	3,60
Volume de gaz donné par 1 kilogramme de houille	21	2,90	2,94	2,98	3,03	3,08	3,14	3,19	3,25	3,30	3,36
Calories fournies par la combustion d'un mètre cube de gaz	22	2244	2234	2224	2214	2203	2193	2182	2171	2159	2147
Calories dégagées par le gaz provenant de 1 kilogramme de houille	23	6508	6568	6628	6708	6788	6886	6961	7056	7125	7214
Kilogrammes de houille nécessaires pour obtenir 1 000 calories	24	0,154	0,152	0,151	0,149	0,147	0,145	0,144	0,122	0,140	0,139
Houille nécessaire pour la décomposition de 1 kil. de gaz de haut fourneau	25	1,068	1,005	0,952	0,898	0,850	0,803	0,762	0,721	0,684	0,649
Quantité de gaz que l'on peut injecter par kilogramme de houille	26	0,938	0,995	1,051	1,114	1,176	1,246	1,313	1,387	1,462	1,542
Température théorique de combustion du gaz	27	2436	2434	2432	2431	2429	2427	2425	2423	2421	2419
Volume d'air nécessaire pour brûler 1 mètre cube de gaz	28	2,007	1,997	1,987	1,977	1,966	1,955	1,943	1,931	1,919	1,907
$^0/_0$ de la chaleur totale entraînée par les produits de la combustion se dégageant à 300°	29	12,31	12,32	12,33	12,34	12,35	12,36	12,37	12,38	12,39	12,40

chiffres à 1 kilogramme de houille à gaz, on a 0,938 kil. à 100° et 1,542 kil. à 1000° ; différence 1,040 kil. soit 64 %.

2° La quantité de houille nécessaire, rapportée à 1 kilogramme de gaz injecté est 1,068 kil. à 100° et seulement 0,649 kil. à 1000° ; diminution 0,419 kil., soit 39 % environ,

3° Les gaz provenant de 1 kilogramme de houille fournissent 6508 calories s'ils sont obtenus avec des gaz à 100° et 7214 calories à 1000° ; augmentation 706 calories, soit 11 %.

4° La quantité de houille à consommer pour obtenir des gaz fournissant 1000 calories est de 0,154 kil. à 100° et 0,139 kil. à 1000° ; diminution 0,015 kil., soit 10 % environ.

En terminant nous ferons quelques remarques générales relatives aux données des tableaux II à V.

La vapeur d'eau indiquée comme existant dans le gaz obtenu provient des 10 % d'humidité contenus dans la houille à gaz. Pendant la distillation, cette eau est évaporée mais non décomposée, car la température régnant dans la zone de distillation est de beaucoup insuffisante.

Les hautes teneurs en gaz carbonique que l'on remarque dans les colonnes 6 et 13 des tableaux II et IV sont dues au rapport existant entre l'oxyde de carbone et le gaz carbonique, rapport indiqué par l'analyse citée au début de cet article. Ce rapport a été pris pour base des calculs ultérieurs ; pour que la proportion de gaz carbonique devienne plus faible, il est nécessaire d'injecter une plus faible quantité de vapeur d'eau.

La composition des gaz obtenus a été indiquée en poids et en volume ; la première est beaucoup plus commode pour les calculs, la deuxième a été indiquée pour se conformer à l'usage courant.

D'après l'analyse en poids, la proportion d'hydrogène colonne 9 des tableaux II et IV apparaît comme très faible ; l'analyse en volume correspondante (colonne 16) montre que cette proportion est en réalité très élevée et que la teneur en gaz carbonique est par contre beaucoup plus faible que ne l'indiquent généralement les analyses effectuées avec des gaz obtenus industriellement.

Le meilleur critérium de la qualité d'un gaz de gazogène c'est le nombre de calories et la température qu'il développe par sa combustion. Les résultats les plus remarquables des tableaux II à V sont rassemblés dans le tableau VI. On voit par ce tableau que l'emploi d'air enrichi en oxygène n'offre pas d'avantages sérieux vis-à-vis de l'air ordinaire ; le seul avantage des gaz ainsi obtenus, c'est de fournir des températures de 200 à 300 degrés plus élevées que les autres gaz. Cet avantage est très relatif étant donné le peu de résistance des matériaux réfractaires employés par l'industrie ; leur seule application avantageuse serait l'éclairage.

Le gaz à l'eau employé pour l'éclairage public au moyen du bec Auer à l'inconvénient d'exiger une installation coûteuse et sa fabrication est onéreuse et sujette à de fréquentes interruptions. Un mètre cube de gaz à l'eau pour éclairage doit dégager 2450 calories. Le tableau IV montre qu'un mètre cube de gaz obtenu avec de l'air Linde et de la vapeur d'eau à 100° fournit 2459 calories ; à 1000° 2549 calories. Ce gaz serait donc au moins aussi avantageux que le gaz à l'eau. Le gaz obtenu au moyen d'air Linde et de gaz de haut-fourneau fournissant 2244 calories (à 100°) et 2147 calories (à 1000°) serait lui-même susceptible d'être utilisé, ce qui permettrait aux établissements métallurgiques de s'éclairer sans passer par la production intermédiaire d'énergie électrique.

Lorsque les gaz doivent être employés au chauffage, leur mode de production le plus avantageux consiste à employer de l'air et du gaz de haut-fourneau préalablement chauffés.

La vapeur d'eau ou le gaz de haut-fourneau peuvent être remplacés par les résidus de combustion provenant d'un moteur à gaz, d'un foyer ou four quelconque ; dans chaque cas la quantité de gaz à décomposer se calcule comme précédemment.

Le foyer des gazogènes alimentés d'air Linde doit être construit de telle façon que, malgré la haute température t_1, la combustion et l'élimination des scories s'effectuent normalement.

Lorsque l'on fait usage d'un gazogène dans lequel la gazéification et la distillation s'effectuent séparément, la qualité du gaz obtenu peut être sensiblement améliorée en réalisant la distillation de la houille à gaz par la chaleur des produits de la combustion et chauffant le coke aussi fortement que possible. Le même dispositif permet d'éviter la présence de la vapeur d'eau dans le gaz obtenu, ainsi que le tassement de la charge dans le générateur, ce qui assure la bonne marche des moteurs à gaz.

Les gaz de gazogène obtenus par l'un de ces procédés peuvent être employés au chauffage industriel ou domestique, ou à la production de force par moteur à gaz ou générateur de vapeur de tous systèmes.

Dans chacun de ces cas, les tableaux précédents permettent de déterminer la marche la plus avantageuse et de calculer le prix de revient dans chaque cas.

Le four Martin est en train de se substituer au convertisseur pour la production de l'acier ; cette substitution sera encore accélérée par la substitution du gaz de gazogène très économique au charbon de très bonne qualité que l'on est obligé d'employer actuellement ; en outre, elle permettra de ne plus avoir recours à des minerais très pauvres en phosphore nécessaires pour la production de la fonte Thomas.

L'application de ce même gaz au chauffage domestique n'est plus qu'une question de temps ; de plus, il n'est nullement impossible de trouver un brûleur permettant d'employer ces mêmes gaz à l'éclairage, malgré leur faible température de combustion.

La construction des moteurs à gaz a fait de tels progrès dans le courant de ces dernières années que l'emploi du gaz pour le fonctionnement des locomotives et des bateaux est un problème facile à résoudre. Le générateur de vapeur est un appareil très dangereux et la fumée et la poussière provenant de la combustion du charbon dans les foyers actuels sont très gênants.

En ce qui concerne les machines marines le gaz éviterait les conduites de vapeur à haute pression si dangereuses. De plus, le gaz réalisant une économie de 50 % sur la quantité de charbon consommée donnerait un rayon d'action double à ces navires, pour une même provision de charbon.

Tandis que le siècle écoulé a pu s'appeler à juste titre le siècle de la vapeur, il est vraisemblable que celui que nous commençons sera caractérisé par un prodigieux développement des multiples applications du gaz.

TABLEAU RÉCAPITULATIF VI

Numéro d'ordre	Numéro d'ordre du tableau correspondant			Gazogène alimenté par Air et vapeur Tableau II Température		Gazogène alimenté par Air et gaz de haut fourneau Tableau III		Gazogène alimenté par Air Linde et vapeur Tableau IV		Gazogène alimenté par Air Linde et gaz de haut fourneau Tableau V	
				100° C.	1 000° C.	100°	1 000°	100°	1 000°	100°	1 000°
1	3	Quantité de vapeur injectée	Kg	1,51	6,14	—	—	2,66	6,50	—	—
2	—	Augmentation en p. %	%	307	—	—	—	144	—	—	—
3	3	Quantité de gaz de haut fourneau injecté	Kg.	—	—	1,13	3,56	—	—	1,99	3,67
4	—	Augmentation en p. %	%	—	—	215	—	—	—	84	—
5	26	Quantité de vapeur injectée pour 1 kilogramme de houille à gaz	Kg.	0,336	0,537	—	—	0,428	0,544	—	—
6	—	Augmentation en p. %	%	60	—	—	—	27	—	—	—
7	26	Quantité de gaz de haut fourneau injectée pour 1 kilogramme de houille	Kg.	—	—	0,568	1,508	—	—	0,938	1,542
8	—	Augmentation en p. %	%	—	—	165	—	—	—	64	—
9	—	Quantité de vapeur que l'on peut injecter pour 1 kilogramme de houille	Kg.	0,185	0,295	—	—	0,235	0,299	—	—
10	—	Augmentation en %	%	59	—	—	—	27	—	—	—
11	—	Quantité de gaz que l'on peut injecter pour 1 kilogramme de houille	Kg.	—	—	0,312	0,829	—	—	0,516	0,848
12	—	Augmentation en p. %	%	—	—	166	—	—	—	64	—
13	25	Quantité de houille nécessaire pour 1 kilogramme de vapeur injectée	Kg.	2,980	1,862	—	—	2,338	1,838	—	—
14	—	Diminution en p. %	%	38	—	—	—	27	—	—	—
15	25	Quantité de houille nécessaire pour 1 kilogramme de gaz injecté	Kg	—	—	1,761	0,663	—	—	1,068	0,649
16	25	Diminution en p. %	%	—	—	62	—	—	—	39	—
17	23	Quantité de chaleur qui peut fournir le gaz provenant de 1 kilog. de houille	Calories	5935	6610	6080	7173	6566	7010	6508	7214
18	—	Augmentation en p. %	%	11	—	18	—	7	—	11	—
19	24	Quantité de houille nécessaire pour obtenir 1 000 calories	Kg.	0,169	0,151	0,164	0,139	0,152	0,143	0,154	0,139
20	—	Diminution en p. %	%	11	—	15	—	6	—	10	—
21	22	Quantité de chaleur fourni par la combustion de 1 mètre cube de gaz	Calories.	1667	1979	1567	1634	2459	2459	2244	2147
22	—	Diminution ou diminution en p. %	%	+ 18,6	—	+ 4,3	—	+ 3,7	—	— 4,3	—
23	27	Température théorique de combustion du gaz	degré C.	2136	2294	2118	2182	2454	2491	2436	2419
24	—	Augmentation ou diminution en p. %	%	+ 7,4	—	+ 3,0	—	+ 1,5	—	— 0,7	—

MATIÈRES COLORANTES

Fermentation de la plante à indigo.

Par **M. Cyril Bergtheil.**

(*Journal of the chemical Society*, vol. LXXXV).

La fermentation qui se produit lorsqu'on fait macérer une plante à indigo dans l'eau, afin d'en extraire la matière colorante, a été l'objet de certaines recherches dont les plus importantes vont être rapportées.

En 1887, Alvarez a décrit un microorganisme qu'il a isolé d'une macération indigotifère. Il lui a attribué le pouvoir de produire la fermentation indigotique et lui a donné le nom de *Bacillus indigogenus* (*Compt. rend.*, **1887**, CXV, 286).

En 1896, C. J. van Lookern et P. J. van der Veen ont émis l'hypothèse que la fermentation était due à une action diastasique, plutôt qu'à une action microbienne, mais ils n'ont réussi ni à isoler la diastase ni à donner des preuves indirectes de son existence (*Landw. Versuchs-Stat.*, **1896**, XL, 249-288).

En 1898, Bréaudat, en opérant sur l'*Isatis Alpina*, a soutenu avec force arguments la thèse de van Lookern. Il s'est efforcé de démontrer que la production d'indigo au sein des liquides de macération des plantes à indigo est due à l'action de deux diastases, présentes dans la plante : l'une douée d'un pouvoir hydrolysant, capable de transformer un glucoside que la plante contient, l'autre — une oxydase — possédant le pouvoir de transformer l'un des produits de dédoublement en indigo (*Compt. rend.*, **1898**, CXXVII, 769).

Etant donnée l'importance qu'attache l'industrie de l'indigo à la connaissance du mécanisme de la fermentation, il est devenu de toute nécessité de revoir la question, de la soumettre à un examen détaillé de façon à en dégager les points essentiels. Le présent travail a été dirigé en ce sens, il a été effectué aux Indes durant les années 1902-1903.

Deux échantillons d'*Indigofera* ont servi pour les expériences : une espèce communément cultivée à Bitar pour les besoins des fabriques d'indigo, connue depuis longtemps sous le nom d'*Indigofera tinctoria*, et classée actuellement par Brain comme *Indigofera Sumatrana* — et sa variété de Java ou du Natal, l'*Indigofera Erecta*. La première ne peut pas être cultivée avec succès pendant la saison des pluies, c'est pourquoi la seconde a été utilisée de préférence.

L'étude comparée des deux espèces a montré qu'elles se comportent exactement de la même manière vis-à-vis la fermentation indigotique, abstraction faite d'une différence quantitative : l'*Indigofera Erecta* donne par unité de poids plus d'indigo que ne le donne l'*Indigofera Sumatrana*.

Toutes les macérations qu'on avait l'occasion de préparer au cours de ces recherches ont été faites avec les feuilles ; on sait, en effet, que toutes les parties de la tige, les parties foliacées mises à part, n'ont aucune valeur pratique pour l'extraction de l'indigo.

Lorsqu'on fait macérer des feuilles d'Indigofera dans l'eau au-dessous de 80°, le liquide prend la couleur jaune verdâtre, ceci au bout d'un temps plus ou moins long, suivant la température à laquelle on a opéré ; en même temps qu'elle change de couleur, la macération acquiert le pouvoir de donner un précipité d'indigotine par oxydation à l'air. Mises à macérer dans l'eau bouillante, les feuilles fournissent un liquide limpide, de couleur jaune clair ou brun rougeâtre ; il n'a plus la propriété de donner l'indigotine par agitation à l'air, mais il le fait encore sous l'action combinée d'un acide et d'un agent oxydant. On peut en conclure que la substance, produite par fermentation et oxydation à l'air, diffère de celle qui prend naissance sous l'influence des agents chimiques ; il est possible que la seconde serve de matière première pour la première.

Le fait que la fermentation indigotique pouvait se faire dans de l'eau chaude, ou bien dans une eau dans laquelle on a mis des substances antiseptiques, ne semblait pas militer en faveur d'une action de nature microbienne. Néanmoins, cette étude débute par des recherches bactériologiques, étant donné le grand nombre de microbes qui pullulent dans les macérations indigotiques, et l'opinion, très répandue parmi les cultivateurs, que la fermentation était due à l'action des microorganismes.

Recherches bactériologiques

On a préparé un extrait stérile de la plante indigofère en procédant de la façon suivante : 40 grammes de feuilles ont été mises dans 10 fois leur poids d'eau bouillante. Au bout de 2-3 minutes d'ébullition l'infusion a été filtrée, répartie dans une série préalablement stérilisée de tubes à essai et chauffés en autoclave à 120° pendant 3/4 d'heure.

Après refroidissement suivi d'un séjour de 24 heures dans l'étuve à 32°, le contenu d'un des tubes a été ensemencé dans un vase stérilisé contenant un bouillon nutritif et gardé dans l'étuve réglé à 32° pendant 24 heures. Le bouillon est resté parfaitement clair et transparent. On a détaché de sa surface une pellicule et on l'a examinée au microscope, elle ne contenait aucun microorganisme ; on en a conclu que la macération était stérile. A la longue elle est devenue plus foncée et un léger précipité brun s'est produit, toutefois elle pouvait être conservée pendant des mois dans des tubes fermés avec du coton, sans subir d'altération sensible, sans qu'atteinte fût portée à la propriété qu'elle a de donner l'indigo sous l'action combinée des acides et des agents oxydants.

Lorsqu'on exposait un de ces tubes à l'action de l'air atmosphérique, on le voyait prendre la teinte jaune verdâtre caractéristique des macérations fermentées et acquérir le pouvoir de donner de l'indigo par agitation avec l'air. Ceci tendait à démontrer qu'il existe un microorganisme dans l'air dont l'intervention est capable de provoquer la fermentation indigotique ; pour plus de sûreté, on a laissé une pellicule se produire dans le tube exposé à l'air, et on l'a soumise à un examen microscopique, elle contenait un grand nombre de bactéries de diverses espèces. Toutefois on n'a pas isolé de ce mélange de bactéries le microorganisme auquel serait dévolue la propriété spécifique de déterminer la fermentation indigotique.

40 grammes de feuilles indigofères étaient plongés dans l'eau froide et laissés en macération pendant 12 heures à la température de 30°. Au bout de ce temps on voyait apparaître une coloration jaune verdâtre et un précipité abondant d'indigo se produisait par oxydation à l'air. Une goutte de cette macération prélevée et examinée au microscope, a été trouvée contenir de nombreux microbes de diverses espèces. On a laissé une pellicule se former à la surface du liquide, on l'a détachée et examinée au microscope, on y a vu pulluler un grand nombre de divers microorganismes parmi lesquels semblaient prédominer des bacilles courts aux extrémités arrondies, associés 2 par 2 ou en courtes chaînettes entourées de capsules. On a ensemencé avec cette macération un des tubes renfermant la décoction indigotique stérilisée, précédemment préparée, et on a conservé la culture dans l'étuve à 32°. Au bout de 20 heures, la décoction a pris la couleur jaune verdâtre des macérations fermentées, en même temps qu'un voile d'indigo s'est formée à sa surface. On a détaché une partie de ce voile et on l'a examinée au microscope, on a vu qu'elle contenait les mêmes microorganismes que la macération dans l'eau froide qui a servi pour l'ensemencement.

Il était donc possible de déterminer la fermentation d'un extrait stérile de la plante indigofère en y introduisant une petite quantité de liquide, provenant d'une infusion de la même plante dans l'eau froide. Ces faits semblaient donner raison à la théorie de l'origine bactérienne du phénomène fermentaire ; toutefois, une objection pouvait être soulevée : pour faire fermenter la décoction stérile on a dû l'additionner de plusieurs gouttes de macération indigotique active ; or, rien ne prouve que la macération n'a pas apporté avec elle une certaine quantité d'enzyme qu'elle pouvait contenir et qui a déterminé la fermentation. N'est-on pas, dans ces conditions, autorisé à considérer l'activité diastasique comme la cause du phénomène ? Pour choisir entre ces deux hypothèses, une série d'ensemencements successifs a été faite avec l'infusion fermentée, sur des milieux composés de bouillon nutritif. Le tube à bouillon a été laissé dans l'étuve à 32° pendant 24 heures, un trouble s'est produit ; on a ensemencé à ce moment avec son contenu un second tube qui a été placé dans l'étuve à son tour. Il a servi pour préparer des cultures en plaques sur de l'agar-agar. Trois types de colonies ont été récoltés, mais ils n'étaient pas représentés au même degré : des colonies ramollies, à la surface semi-transparente, aux contours tantôt circulaires, tantôt amiboïdes, prédominaient ; on les a examinées au microscope, on a vu qu'elles étaient composées des bacilles qui ont été trouvés antérieurement en quantité prédominante dans les macérations indigotiques fermentées.

On a ensemencé quatre tubes d'infusion stérile, respectivement avec deux colonies du type prédominant et avec une colonie de chacun des deux autres types ; on les a mis dans l'étuve réglée à 32° et on les y a gardées pendant 48 heures. Les tubes n'ont subi aucune altération, ils n'ont pas acquis la propriété de donner de l'indigo par agitation à l'air. Donc les bactéries, par elles-mêmes, n'ont pu déterminer la fermentation des extraits stériles, la fermentation tirait donc bien son origine uniquement de l'activité diastasique.

Cette conclusion était-elle inattaquable ? Non, un doute était toujours permis, ne pouvait-on admettre que les microbes possédaient à l'origine le pouvoir fermentatif, mais qu'ils l'ont perdu au cours de leurs passages successifs sur des milieux artificiels ? Pour obvier à cette objection on a changé le mode opératoire de façon à éliminer la condition incriminée ; à cet effet, des plaques d'agar-agar ont été ensemencées directement avec l'infusion fermentée, elles se sont bientôt couvertes de colonies qui, pour la plupart, n'étaient autres que les colonies maintes fois observées en quantités prédominantes sur les préparations précédentes ; ensemencées dans des extraits stériles, elles ont déterminé leur fermentation au bout de 8 heures ; en dehors des colonies de ce type on en a récolté de trois autres types, et on a ensemencé avec elles des tubes de macération stérile, au bout de 14 heures un léger phénomène fermentaire s'est déclaré. Il n'était plus permis d'attribuer la fermentation à l'action d'une diastase qui aurait été entraînée en même temps que les bactéries, attendu que les ensemencements étaient faits avec des colonies prises en quantités minimes.

Une série de tubes contenant des macérations fraîchement préparées a été ensemencée successivement avec le contenu d'un tube infecté de la même manière que précédemment, une fermentation s'est toujours produite.

Il ressort de ces expériences que les macérations fermentées contiennent au moins un seul microorganisme capable de produire la fermentation indigotique, que cet organisme y est en grand nombre, mais qu'il perd ses propriétés fermentatives par des passages successifs sur des milieux artificiels. C'est un bacille qui rappelle par ses propriétés le Bacillus indigogenus décrit par Alvarez ; ils sont sans doute identiques.

Il est probable que les macérations indigotiques contiennent, en dehors du Bacillus indigogenus, d'autres microorganismes qui partagent avec lui ses propriétés de ferment ; et enfin du fait que les macérations stériles exposées à l'air se mettent spontanément à fermenter, il faut conclure à la présence dans l'air des microorganismes possédant le même pouvoir.

L'enzyme indigotique

On pouvait conclure dès les premières expériences que la fermentation indigotique ne tirait pas son origine de l'activité microbienne seule. Le fait que les macérations fermentent en présence des doses d'antiseptiques fortes au point de détruire toute vie bactérienne, et que la chaleur aux températures fatales à l'évolution des microbes, loin d'entraver la fermentation, l'active au contraire, tendait à démontrer que les ferments figurés ne jouaient aucun rôle nécessaire dans la production de l'indigo, tous ces arguments militaient en faveur de l'action d'une diastase présente dans la plante. En conséquence, les recherches bactériologiques ont été abandonnées et tous les efforts ont été dirigés vers la recherche du ferment soluble qui devait être mis en cause.

Des feuilles de la plante à indigo ont été mises dans un mortier, réduites en pulpe, plongées dans l'eau froide, légèrement chloroformée, et gardées dans l'étuve à 32° pendant 12 heures. Une pellicule d'indigo s'est produite à la surface du liquide. On a exprimé alors la pulpe dans une toile et on a divisé le liquide vert ainsi obtenu en deux parts. La première a été traitée par son volume d'alcool, un précipité floconneux bleu verdâtre s'est déposé, surmonté d'une liqueur limpide de couleur brun rougeâtre.

Le précipité (précipité A) recueilli, lavé à l'alcool dilué, a été placé dans une quantité d'eau un peu inférieure à la moitié de celle qui était employée originellement pour la mise en macération. Le mélange a été rigoureusement secoué pendant 1 heure et alors filtré, une solution limpide de couleur jaune a été obtenue (solution A). Le filtrat séparé du précipité A a été de nouveau traité avec son volume d'alcool, ce qui a déterminé un précipité blanc gélatineux (précipité B), on l'a recueilli et on l'a soumis au même traitement que le précipité A, une solution jaune clair a été obtenue (solution B). La seconde part de la macération primitive a été chauffée à la température de 60-70° pendant 1 heure, jusqu'à ce que la majeure partie des matières albuminoïdes qu'elle contient fût coagulée et éliminée sous forme d'un précipité volumineux gélatineux (précipité C), surmonté d'un liquide brun rougeâtre limpide. Le précipité recueilli, agité avec de l'eau comme auparavant et filtré a donné une solution jaune (solution C). Le filtrat séparé du précipité C a été traité avec son volume d'alcool, un dépôt blanc gélatineux s'est formé (précipité D). Celui-ci a été recueilli par filtration et traité de la même manière que les précipités précédents, on a abouti à une solution jaune clair (solution D).

On a procédé ensuite à l'examen du pouvoir fermentescif des solutions ainsi obtenues. A cet effet on a préparé une macération de la plante indigofère en suivant la méthode décrite plus haut, dans le chapitre relatif aux recherches bactériologiques. Une seule exception, se rapportant au mode de stérilisation, a été admise : la macération filtrée n'a pas été stérilisée par chauffage en autoclave, comme on l'a fait précédemment : le même effet a été atteint en faisant bouillir la macération pendant 10 minutes, et en la laissant ensuite revenir a la température ambiante. 20 centimètres cubes de la macération ont été distribués dans quatre tubes à essai en quatre parties de 5 centimètres cubes chacune. On a chargé chaque tube d'un volume égal d'une des solutions à étudier. Un cinquième tube a été préparé, contenant 5 centimètres cubes de macération et 5 centimètres cubes d'eau distillée, successivement bouillie et refroidie. Tous les tubes ont été maintenus à 32° pendant 12 heures. Au bout de ce temps, le tube contenant la solution A a fortement fermenté, par agitation à l'air il a fourni une quantité notable d'indigo. Les autres tubes n'ont subi aucune altération.

On a institué ensuite une seconde série d'expériences ; elles étaient imitées en tous points sur les expériences précédentes, sauf la température qui de 32° était augmentée à 40-45°. Le sens général des réactions n'a pas varié, il n'y eut que des différences de nuance. Le mélange de la macération avec la solution A a échangé sa couleur après quelques minutes de contact, de brun qu'il était au début il est devenu jaune verdâtre ; au bout d'une heure, la fermentation était déjà bien avancée. Les trois autres solutions n'ont imprimé aucun changement appréciable à la macération. Lorsqu'on faisait bouillir la solution A avant de l'ajouter à la macération, elle perdait complètement son pouvoir fermentatif.

On pouvait donc considérer comme établi que la feuille de la plante à indigo contient dans ses cellules une substance capable de déterminer la fermentation indigotique, soluble dans l'eau froide et précipitable de ses solutions aqueuses sous l'action de 45 % d'alcool. Chauffée à 100° en présence d'eau elle se détruisait, elle semblait aussi être détruite par un chauffage à 70°, elle subissait au moins à cette température une coagulation qui la rendait insoluble dans l'eau. Elle possédait donc les propriétés des substances albuminoïdes au même titre que toutes les enzymes connues jusqu'ici, ce qui, ajouté à ses propriétés fermentescibles vis-à-vis les macérations indigotiques stérilisées, lui assignait une place parmi ces ferments.

L'action fermentescible de cette enzyme a été l'objet d'une étude très détaillée qui va être rapportée. Ce n'est pas seulement pour des raisons d'ordre pratique, ce n'est pas parce que l'intelligence du phénomène pouvait entraîner quelques perfectionnements dans la technique des fermentations industrielles, mais aussi à cause de l'intérêt théorique que présente la question, intérêt qui n'est pas à déprécier. On désignera dans ce travail l'action de l'enzyme sur les macérations indigotifères sous le nom de « fermentation » à défaut d'un autre terme qui permettrait de distinguer l'activité diastasique de l'activité fermentative microbienne proprement dite.

En premier lieu, des efforts ont été tentés pour préparer une enzyme plus active que celle de la solution A. On a commencé par ajouter à la solution A son volume d'alcool, ce qui a déterminé la production d'un précipité ; on l'a desséché sur l'acide sulfurique dans une atmosphère raréfiée, et on a obtenu une substance d'un blanc sale, presque complètement soluble dans l'eau. On l'a dissoute dans un peu d'eau, on a ramené son volume à celui de la solution primitive, on a ensuite comparé le pouvoir fermentatif des deux solutions, c'est-à-dire de la solution A et de celle qui venait d'être préparée ; à cet effet on a ajouté 5 centimètres cubes de chacune d'elles à 5 centimètres cubes d'une macération indigotique et on maintenu les deux tubes à la température de 40-50°.

Le tube contenant la solution diastasique primitive a accusé bientôt un changement de couleur, — indice du début de la fermentation, — tandis que le second tube n'a manifesté les mêmes changements que beaucoup plus tard ; on en a conclu que la solution A était capable de déterminer une fermentation alors que la seconde solution ne l'était pas encore. Le procédé employé a donc eu pour effet d'affaiblir le pouvoir fermentatif de l'enzyme. Un second procédé a été essayé : on a ajouté à la solution A successivement des solutions diluées de phosphate de sodium et de chlorure de calcium ; un précipité de phosphate de calcium s'est formé qui a entraîné avec lui l'enzyme, on l'a desséché sur l'acide sulfurique, dans l'air raréfié. La substance obtenue a été épuisée avec de l'eau froide et son pouvoir fermentatif mesuré par le même procédé qu'avant : il a été trouvé considérablement plus faible que celui de la solution primitive A. On en a conclu à l'impossibilité d'obtenir une enzyme plus active par un système de précipitations et redissolutions successives appliquées à la solution A, la décision a été prise d'utiliser la solution A pour les expériences ultérieures, sans chercher à la modifier par des purifications.

Ces solutions diastasiques ont été en conséquence utilisées dans toutes les expériences rapportées. Elles suffisaient largement, tant que les essais ne portaient que sur de petites quantités d'extraits et que les dosages étaient faits par la méthode colorimétrique. Mais, dès qu'il s'agissait de quantités d'extraits plus grandes, et que les valeurs numériques de l'indigotine obtenue étaient estimées par la méthode volumétrique, aussitôt ces solutions cessaient de donner des résultats satisfaisants ; elles contenaient trop peu d'enzyme pour pouvoir fournir une quantité suffisante d'indigotine, en un temps suffisamment court. Ceci tenait probablement à ce que l'enzyme ne pouvait être extraite complètement des feuilles indigotifères, à cause du tannin qu'elles contiennent. Les mêmes difficultés avaient été rencontrées par divers auteurs qui ont étudié ces enzymes, élaborées par les parties foliaires des plantes ; à savoir, par Brown et Morris qui ont fait, en 1893, un travail sur l'amylase (*Trans.* **1893**, LXIII, 604), et, à une date plus récente, par Mann qui a fait une étude de l'enzyme extraite des feuilles de l'arbre à thé (*The ferment of the tea-leaf*, **1901** et *Abstr.* **1903**, II, 388). Mann a établi que lorsqu'on triture les feuilles avec de la poudre de cuir, le tannin est fixé et l'enzyme se laisse facilement épuiser par l'eau.

La méthode a été appliquée aux feuilles indigotifères, elle a donné des résultats très satisfaisants ; la solution obtenue avec des feuilles qui, avant d'être épuisées par de l'eau, ont été broyées avec de la poudre de cuir, a de beaucoup dépassé par son pouvoir fermentatif les solutions obtenues par le procédé primitif. En conséquence, toutes les expériences ultérieures étaient faites avec une solution diastasique préparée de la façon suivante : Les feuilles étaient réduites en pulpe, celle-ci était intimement mélangée avec le tiers de son poids de poudre de cuir et mise à macérer pendant 12 heures dans de l'eau contenant un peu de chloroforme. Au bout de ce temps, le liquide était séparé de la pulpe au moyen d'une filtration à travers une toile, et l'enzyme précipitée en ajoutant à la liqueur filtrée son volume d'alcool. Le précipité recueilli, lavé avec de l'alcool dilué, était placé dans un mélange d'eau et de chloroforme, on l'agitait fortement avec ce mélange pendant une heure, on le laissait ensuite en contact avec ce mélange pendant plusieurs heures, on l'agitait énergiquement de nouveau et finalement on filtrait. Ce procédé a permis de préparer une solution diastasique très active ; additionnée de quelques gouttes de chloroforme, elle pouvait être conservée pendant des semaines sans rien perdre de son activité.

Des tentatives étaient faites pour isoler à l'état de pureté, telle qu'elle se trouve dans la plante, la substance productrice de l'indigo. Il semblait qu'elle pouvait être épuisée en jetant la plante dans de l'eau bouillante, la macération obtenue donnant par fermentation un liquide de mêmes propriétés que celui qu'on obtient en faisant fermenter une macération de la plante dans de l'eau froide. La macération obtenue avec l'eau bouillante n'était influencée que légèrement par la liqueur de Fehling et la phénylhydrazine, mais lorsqu'on déterminait une précipitation d'indigotine soit par la méthode de fermentation suivie d'oxydation atmosphérique ou bien par l'action combinée d'un acide et d'un agent d'oxydant, il y avait invariablement production d'un sucre dont la présence se traduisait par son action réductrice sur la liqueur de Fehling et par son pouvoir de donner une osazone sous l'influence de phénylhydrazine. Un traitement à l'acide seul entraînait la production d'un sucre réducteur, mais l'absence de l'agent oxydant avait pour effet de réduire de beaucoup en quantité l'indigotine précipitée.

Il en résulte que l'indigotine dérive d'un glucoside, mais toutes les expériences tentées, dans le but de le retirer à l'état pur des macérations dans l'eau bouillante, ont complètement échoué. Il paraît que le produit contenu dans les plantes qui ont servi pour les opérations résiste beaucoup plus à l'action de la chaleur que l'indican (voir Schunck, *Mem. Manchester Phil. Soc.* **1855**, 12, 177), témoin les macérations dans l'eau chaude qu'on peut évaporer d'abord jusqu'à consistance résineuse, visqueuse ; on peut aussi reprendre ensuite le résidu par l'eau, sans que la solution perde ces propriétés de donner de l'indigotine par fermentation, ou sous l'influence des acides, aidés d'agents oxydants. Au contraire, l'indican, tel qu'il est décrit par Schunck, est très instable dans ces conditions, l'instabilité pouvant aller même jusqu'à décomposition complète. Il a été impossible d'obtenir des cristaux d'indican, du sein de la macération par le procédé de Hoogerwerf et ter Muelen (*Proc. K. Akad. Wetensch.*, Amsterdam, **1900**, 2, (520) on s'est donc décidé à faire les expériences de fermentation, en opérant sur le produit brut des macérations dans l'eau chaude, ce qui avait encore l'avantage de rapprocher le mode opératoire choisi des conditions réalisées dans les fermentations industrielles.

Recherches comparatives sur le rendement en indigotine d'une macération indigotifère, traitée par un acide et un agent oxydant, ou soumise a la fermentation

En cherchant à déterminer la quantité maxima d'indigotine que peut fournir une macération fermentée de la plante indigofère, on est arrivé à se demander si on pouvait obtenir les mêmes résultats en traitant la macération par un acide et un agent oxydant. On voit immédiatement la grande importance qui s'attache à cette question, puisque, dans le cas affirmatif, on pouvait substituer à la méthode de fermentation suivie d'oxydation à l'air, celle, beaucoup plus rapide, qui consiste à ajouter à la macération examinée un mélange d'un acide et d'un agent d'oxydation.

La méthode la plus appropriée pour précipiter l'indigotine des macérations indigofères a été proposée par C. Rawson, en 1901, dans les déterminations quantitatives qu'il a faites de la teneur des plantes indigotifères en indigo. La macération est fortement acidifiée par de l'acide chlorhydrique, et une solution de persulfate d'ammonium est ajoutée peu à peu, l'indigotine se précipite sous forme de fins cristaux. Pour la doser on recueille le précipité sur un filtre d'amiante, on le lave à l'eau bouillante, on le sèche sur le filtre à une température qui ne dépasse pas 70° et on le dissout dans de l'acide sulfurique concentré ; on obtient une solution de l'acide indigotine disulfonique. On l'étend avec de l'eau, on la clarifie en ajoutant du chlorure de baryum, on en prélève un volume déterminé qu'on dose à l'aide d'une solution normale de permanganate de potassium suivant le procédé décrit par Rawson (*J. Soc. Dyers and Colourists*, **1885** 1, 74 ; *J. Soc. Chem. Ind.*, **1899**, 18, 251). Cette méthode de précipitation et de dosage d'indigotine a été fréquemment usitée au cours du présent travail, elle sera désignée ultérieurement sous le nom de « méthode à l'acide persulfurique ».

Le procédé de dosage suivant était utilisé pour évaluer la quantité totale d'indigotine, obtenue aux dépens d'une macération donnée, par la méthode des fermentations. Voici comment l'opération était conduite : une macération dans l'eau bouillante était préparée suivant le mode opératoire décrit au début de ce travail ; au bout de plusieurs minutes d'ébullition, la macération était placée dans un flacon bouché avec un tampon d'ouate et refroidie ; elle était composée à raison de 5 onces par litre d'eau ; la même proportionnalité était respectée dans toutes les macérations dont il a été fait usage au cours de ces recherches. On les préparait généralement au moment de s'en servir, les vieilles macérations devaient être rejetées puisqu'elle pouvaient avoir été le siège d'un phénomène fermentaire antérieur à l'expérience, à cause des microorganismes de l'air qui s'y introduisaient au moment où les flacons étaient débouchés.

Des volumes déterminés d'une macération refroidie étaient ajoutés à des volumes exactement mesurés d'une solution diastasique, les quantités employées variaient suivant le nombre d'expériences qu'on se proposait de faire, et suivant le pouvoir actif de la solution diastasique employée. Le mélange était abandonné dans un flacon, fermé avec un tampon d'ouate, à la température ambiante et on suivait sur de petits échantillons, prélevés de temps en temps et additionnés d'une goutte d'ammoniaque, la marche progressive de la fermentation. L'addition d'ammoniaque avait pour but d'arrêter la fermentation et de hâter notablement l'oxydation qui allait se produire. Pour assurer le contact le plus intime de la macération avec l'air — condition essentielle pour la précipitation totale de l'indigotine — on agitait dans un tube à essai le liquide alcalinisé pendant 5 minutes. On séparait par filtration l'indigotine du liquide jaune clair qui surnageait, et on ajoutait à celui-ci un peu d'acide chlorhydrique avec quelques gouttes de persulfate d'ammonium ; une nouvelle précipitation d'indigotine se produisait ; le liquide passait par toute une gamme de couleurs, allant du bleu foncé au jaune vert, tant que la fermentation n'était pas achevée ; la solution gardait, au contraire, sa coloration primitive jaune clair lorsque la macération était arrivée au terme de sa fermentation. L'opération ne présentait pas de difficultés et ne demandait pas beaucoup de temps à la condition qu'on eût ajouté à la macération une quantité d'enzyme suffisante.

Quand l'analyse d'un dernier échantillon montrait que la fermentation était terminée, on prélevait une ou plusieurs portions, de volume déterminé, on les additionnait de quelques gouttes d'ammoniaque et on les agitait énergiquement pendant 10 minutes ; on prenait la précaution d'ouvrir de temps en temps la vase dans laquelle on opère, afin de donner libre accès à l'air atmosphérique et d'assurer l'oxydation complète de la solution. Celle-ci était alors rendue fortement acide, bouillie, le précipité recueilli sur un filtre d'amiante, et l'indigotine dosée de la même manière que dans la méthode à l'acide persulfurique.

Le tableau ci-joint est un résumé fidèle des expériences effectuées ; les résultats numériques acquis sont exprimés en quantités de grammes fournis par 100 centimètres cubes de macération. Le tableau est précédé de la description détaillée de quelques unes des expériences.

Expérience A. — On a déterminé sur 2 portions de macération, de 100 centimètres cubes chacune, la quantité d'indigotine qu'on pouvait obtenir par la méthode à l'acide persulfurique (I et II). D'autre part, 220 centimètres cubes de la même macération ont été ajoutés à 330 centimètres cubes d'une solution étendue d'enzyme et mises à fermenter. Au bout de 6 heures, la fermentation était terminée ; 2 portions de 250 centimètres cubes chacune ont été retirées, oxydées et l'indigotine produite dosée (III et IV).

Expérience B. — Une détermination quantitative a été faite de l'indigotine fournissable par 2 portions de macération de 100 centimètres cubes chacune, traitées suivant la méthode à l'acide persulfurique (I et II) ; 325 centimètres cubes de la même macération ont été mélangés avec 325 centimètres cubes d'une solution diastasique active, la fermentation s'est terminée au bout d'une heure.

Deux volumes de 200 centimètres cubes chacun ont été alors prélevés, oxydés et l'indigotine dosée (III et IV). Le reste de la macération fermentée a été abandonné à lui-même, et une troisième prise de 200 centimètres cubes a été faite au bout de 20 heures. Elle a été oxydée et l'indigotine dosée (V).

Expérience C. — L'indigotine retirée de 180 centimètres cubes de macération a été déterminée par

la méthode à l'acide persulfurique (I) ; 900 centimètres cubes de la même macération ont été mis à fermenter avec 100 centimètres cubes d'une solution diastasique, au bout de 20 heures la fermentation était consommée. Une prise de 200 centimètres cubes a été faite à ce moment, on l'a oxydée et on a déterminé sa richesse en indigotine (II). Le reste de la macération a été conservé encore pendant 36 heures. Au bout de ce temps on a prélevée une troisième portion de 200 centimètres cubes, on l'a oxydée et on a procédé au dosage de l'indigotine précipitée.

Méthode à l'acide persulfurique. — Méthode de fermentation

Expérience A.	I. . .	0,0840 grammes	Expérience B.	III. . .	0,0697 grammes
»	II. . .	0,0847 »	»	IV. . .	0,0690 »
»	III. . .	0,1016 »	»	V. . .	0,0292 »
»	IV. . .	0,1008 »	Expérience C.	I. . .	0,0790 »
Expérience B.	I. . .	0,0440 »	»	II. . .	0,0960 »
»	II. . .	0,0427 »	»	III. . .	0,0547 »

Toutes les expériences portent donc invariablement vers la conclusion que la masse d'indigotine, obtenue par la méthode de fermentation, est supérieure à celle que fournissent les procédés chimiques ; par conséquent, toutes les évaluations de la teneur en indigotine d'une macération, faites au moyen des procédés chimiques, seront d'avance entachées d'erreur.

Une seconde conclusion qui s'impose est que la totalité d'indigotine qu'on retire d'une solution fermentée par oxydation, va en diminuant au fur et à mesure qu'on s'éloigne du moment où la fermentation était arrivée à son terme. Il suffit de comparer les chiffres, obtenues dans l'expérience III de la série B, avec celles des expériences IV et V de la même série, pour s'en convaincre. Les expériences II et III de la série C viennent encore confirmer cette donnée. Il semble que la substance engendrée par la fermentation soit instable, elle paraît subir avec le temps quelques légères modifications qui lui enlèvent le pouvoir de donner l'indigotine sous l'influence de l'air atmosphérique. Le fait, souvent constaté dans l'industrie de l'indigo, que des pertes d'indigotine se produisent lorsqu'on prolonge au delà d'un moment déterminé la fermentation a sans doute son explication dans cette circonstance.

Influence du temps sur la marche de la fermentation.

L'influence du temps sur la fermentation a été établie par Adrian Brown pour l'invertine (*Trans.* **1902**, 81, 273) et par Horace Brown et Glendinning pour l'amylase.

(*Trans.* **1902**, 81, 388). Ces auteurs ont montré qu'il existe une proportionnalité directe entre la quantité de substance fermentée et la durée de l'action, que la proportionnalité est respectée jusqu'à une certain phase de la fermentation, à partir de laquelle elle disparaît. Il a paru intéressant de vérifier si la même loi régit les fermentations indigotiques ; dans le cas affirmatif, à quel degré doit arriver la fermentation pour que la proportionnalité disparaisse.

Avant d'aborder les expériences, propres à trancher cette question, il fallait s'assurer que l'ébullition de la macération indigotique avec une solution étendue d'ammoniaque n'entraînait pas la production d'indigotine, ni d'aucune autre substance insoluble dans l'eau chaude, de nature à décolorer le permanganate de potassium, ce qui aurait introduit une cause d'erreur dans les évaluations quantitatives de l'indigotine.

On a fait bouillir 200 centimètres cubes de macération avec 1 centimètre cube d'ammoniaque pendant 1 heure, la solution a pris une teinte foncée, mais ni l'indigotine ni aucune autre substance n'a été précipitée.

En conséquence, le mode opératoire suivant a été choisi : un volume déterminé d'une solution diastasique a été ajouté à un volume déterminé de la macération, le mélange placé dans un flacon, bouché avec un tampon d'ouate, et conservé à la température de 30°. De temps en temps, à des intervalles égaux, on en retirait des portions dont on faisait diminuer les volumes, au fur et à mesure qu'on s'approchait du terme de la fermentation ; en outre, elles étaient choisies telles, qu'un volume capable de fournir une quantité dosable d'indigotine à une phase avancée de la fermention, ne le fût pas à une phase moins avancée. Ces portions, additionnées de 1 centimètre cube d'ammoniaque en solution étendue, étaient oxydées à l'air et bouillies ; le précipité recueilli sur un filtre d'amiante était lavé à l'eau bouillante, et l'indigotine obtenue était dosée par le procédé indiqué plus haut.

Le rendement total en indigotine de la macération examinée a été évaluée sur une autre portion, suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent.

Expérience A. — 200 centimètres cubes d'une solution diastasique ont été ajoutés à un volume de macération indigotique légèrement supérieur à 1 800 centimètres cubes et abandonnés à la fermentation. Des échantillons étaient prélevés à des intervalles de 45 minutes, en prenant successivement des volumes décroissants échelonnés de la façon suivante : I, 500 centimètres cubes ; II, 400 centimètres cubes ; III, 300 centimètres cubes ; IV, 300 centimètres cubes, V. 200 centimètres cubes; VI, 200 centimètres cubes. De l'ammoniaque était ajouté, le mélange oxydé et l'indigotine dosée. On a préparé d'autre part une macération de 100 centimètres cubes, on l'a fait fermenter séparément et on l'a utilisée pour évaluer la totalité d'indigotine que la macération pouvait fournir.

Expérience B. — On a déterminé la fermentation de 900 centimètres cubes de macération mélangés à 150 centimètres cubes de solution diastasique. Une première portion a été retirée au bout de 3 heures, puis venaient trois autres prises distancées de 1 heure chacune. Les volumes ont varié de la façon suivante : I, 300 centimètres cubes ; II, 300 centimètres cubes ; III, 200 centimètres cubes ; IV, 200 centimètres cubes ; l'évaluation de la masse totale d'indigotine a été faite sur une macération de 100 centimètres cubes qui a été mise à fermenter séparément.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

Quantités d'indigotine exprimées en grammes, rapportées à 100 centimètres cubes de macération

Numéros des expériences.	I	II	III	IV	V	IV	Indigotine totale
Expérience A	0,006	0,0104	0,015	0,0197	0,0235	0,0256	0,1175
Différences.	0,0044	0,0046	0,0047	0,0038	0,0021	—	—
Expérience B	0,0105	0,014	0,0175	0,0192	—	—	0,102
Différences.	0,0035	0,0035	0,0017	—	—	—	—

Le tableau montre qu'il existe une proportionnalité directe entre la durée de l'action et la quantité de substance transformée, mais qu'elle ne subsiste qu'au début de la fermentation, pour disparaître aux phases plus avancées ; c'est ce qui est arrivé dans l'expérience *A* au moment où 16,8-20 °/₀ de fermentation ont été achevés (0,0197/0,1175 — 0.0235/0,1175) et dans l'expérience *B* au moment où une quantité de glucoside variant entre 17,1-18,8 °/₀ (0,0175/0,102 — 0,0192/0.102 a été modifiée par la fermentation.

On peut donc conclure en ce sens qu'il existe une proportionnalité entre la quantité de substance fermentée et la durée de l'action mais qu'elle ne va pas au delà du moment où 17-200 par 100 centimètres cubes de fermentation se sont produites.

Influence de la quantité d'enzyme active

Les expériences suivantes ont été entreprises dans le but de déterminer s'il existe un rapport, analogue à celui qui précède, entre la masse de ferment mise en jeu et la quantité de substance fermentée.

Expérience A. — Des volumes déterminés de solution diastasique ont été ajoutés à chacune des quatre portions de macération de volume également déterminé ; le mélange a été fait dans des proportions telles, que le rapport entre les nuances d'enzymes agissant sur l'unité de volume de macération dans les quatre expériences fût 1 : 1/2 : 3 : 6. On a ramené toutes les quatre portions au même volume en leur ajoutant de l'eau distillée. On les a laissé fermenter pendant 5 heures à la température ambiante. Ce laps de temps passé, les macérations fermentées ont été rendues ammoniacales, oxydées et l'indigotine dosée.

Expérience B.— Le rapport entre les volumes de la solution diastasique et de la macération employées est resté le même que dans l'expérience *A* ; mais les quantités respectives et les volumes totaux ont diminué. La fermentation a été prolongée pendant trois quarts d'heure à la température de l'air ambiant, après quoi l'oxydation a été effectuée et l'indigotine dosé comme avant.

On a déterminé en outre pour chaque série d'expériences ta quantité totale d'indigotine qu'on peut retirer de 100 centimètres cubes de macération. La détermination a été faite par la méthode décrite plus haut.

Le tableau ci-joint représente le résumé détaillé des résultats obtenus :

Numéros des expériences	Macération en centimètres cubes	Solution diastasique en centimètres cubes	Eau en centimètres cubes	Indigotine par 100 centimètres cubes	Rapports quantitatifs entre les masses d'enzyme agissant sur le même volume de macération	Rapports quantitatifs entre les masses d'indigotine fournie par le même volume de macération	Quantités d'indigotine rapportées à 100 centimètres cubes de macération
				Expériences A			
I	450	75	0	0,011 gr.			
II	360	90	75	0,116 »	1 : 1,5	1 : 1,50	0,0980
III	270	135	120	0,026 »	1 : 2,0	1 : 1,60	
IV	180	180	160	0,030 »	1 : 2,0	1 : 1,15	
				Expériences B			
I	360	60	0	0,008 gr.			
II	288	72	60	0,012 »	1 : 1,5	1 : 1,50	0,1125
III	216	108	96	0,023 »	1 : 2,0	1 : 1,9	
IV	144	144	132	0,037 »	1 ; 2,0	1 : 1,6	

Lorsqu'on compare les résultats numériques des expériences I et II de chaque série avec ceux des expériences III et IV des mêmes séries, on voit se dessiner à travers les premiers une proportionnalité bien accusée entre l'intensité de la fermentation et la quantité d'enzyme mise en jeu, ce qui n'a pas lieu pour les secondes. C'est ainsi que la proportionnalité a disparu dans la série *A* au moment où 16,3 — 26,5 °/₀ de fermentation ont été accomplis (0,016/0,098 — 0,026/0,098) et dans la série *B* au moment où une quantité de substance oscillant entre 10,6 et 20,5 °/₀ (0,012/0,1125 — 0,023/01125) a été transformée dans la fermentation. En s'aidant de ces résultats on peut conclure en désignant pour limites de la proportionalité le moment où 16,2 — 20,5 °/₀ de fermentation se sont produits. Ceci coïncide pratiquement avec les limites qui ont été tracées dans le chapitre précédent à la proportionnalité entre le temps et la quantité d'indigotine produite.

Influence de la température

Les recherches sur l'action de la chaleur étaient entourées de grandes difficultés à cause du défaut de gaz d'éclairage et de l'impossibilité où on se trouvait de régler un thermostat. Les expériences suivantes ont été faites avec un degré de précision tel que l'ont permis les fluctuations de température dans des bains-marie réglés au moyen des lampes à alcool.

Détermination de la température optima

On a préparé des tubes à essai renfermant chacun 4 centimètres cubes d'une macération indigotifère; on les a répartis par 3 ou 4 dans 3 éprouvttes contenant de l'eau et placés dans un bain-marie soigneusement réglé au moyen d'une lampe à alcool. On a séparé les éprouvettes des parois du bain-marie. par des blocs en bois dont on faisait varier l'épaisseur suivant la température voulue. On a surveillé la température de l'eau dans les éprouvettes; au moment où elle est arrivée au maximum recherché, on y a plongé les tubes, en s'efforçant de maintenir la température aussi constante que possible. Quand le contenu des tubes a pris la température de l'eau ambiante, on a chargé les tubes de 2 centimètres cubes d'une solution diastasique, en prenant la précaution de noter la température du bain au moment de l'expérience et le temps auquel la diastase a été ajoutée.

On a essayé tout d'abord de faire des mesures comparatives de la marche de la fermentation par le procédé que voici : on prélevait simultanément de chaque éprouvette un tube, on les additionnait chacun de la même quantité d'ammoniaque, on les oxydait dans les mêmes conditions et on comparait ensuite l'intensité de la coloration bleue qu'ils prenaient dans chaque cas. On était conduit à admettre que la température la plus favorable à la fermentation d'une quantité maxima de glucoside était placée au-dessus de 40° ; or, l'expérience a montré que ce degré de chaleur dépassé, le rapport entre l'intensité de la coloration produite et la température se renversait pour les macérations qui ont fermenté pendant quelques heures. Pour élucider cette question, on chauffait pendant quelques heures des tubes de macération fermentée à des températures variées supérieures à 40° et on suivait l'effet produit ; on a vu que la solution perdait toujours son pouvoir de donner de l'indigotine par oxydation, ceci d'autant plus vite que la température à laquelle elle était portée était plus haute. On en a conclu que la substance engendrée par la fermentation subissait, du fait de la chauffe, une altération qui se traduisait par la perte de la faculté de se transformer en indigotine sous l'action de l'oxydation. Le moment, auquel l'altération était consommée, variait avec la température de la chauffe. La question devait donc être étudiée par d'autres méthodes. On s'est demandé alors quelle est l'action de la chaleur appliquée aux solutions diluées, non fermentées. On a suivi la même méthode de dosage que pour les solutions fermentées : des tubes de macération étaient portés pendant quelques heures à des températures supérieures à 40° ; on déterminait ensuite, d'une part, la quantité d'indigotine que peut fournir un même volume de la même macération chauffée à des températures variées lorsqu'on la traite par l'acide persulfurique, et d'autre part les changements de coloration qui se produisent dans ces conditions. On en a conclu que la chaleur aux températures dépassant 40° n'imprime aucune modification aux macérations non fermentées, elle ne fait pas diminuer la quantité d'indigotine que ces macérations produisent sous l'influence d'un traitement à l'acide persulfurique.

Ceci étant établi, on s'est adressé à la méthode proposée plus haut (pages 22-24) pour reconnaître si une fermentation était complète. On faisait donc fermenter des macérations indigotifères, on en prélevait de temps en temps des portions qu'on additionnait de petites quantités d'ammoniaque, et qu'on oxydait par agitation à l'air, on séparait l'indigotine du liquide surnageant par filtration, et on traitait le liquide filtré par l'acide chlorhydrique et l'acide persulfurique. Il a été trouvé que l'intensité des colorations bleues, déterminées par l'addition des mêmes volumes d'acide chlorhydrique et d'acide persulfurique aux filtrats, obtenus après oxydation à l'air, était inversement proportionnelle aux quantités de substance fermentée. Des précautions étaient prises pour que les conditions restassent les mêmes dans toutes les expériences tentées ; pour les oxydations à l'air de même que pour les oxydations des filtrats au moyen de l'acide persulfurique. On s'attachait, en outre, de prélever exactement à des intervalles de temps égaux, un tube de chaque bain et on répétait l'opération jusqu'à la fin de la fermentation.

On a noté dans le tableau suivant les fluctuations de température qui se sont produites au cours de chaque expérience ; la température, à laquelle la fermentation était au minimum, est imprimée en caractères gras. La quatrième colonne montre les limites, de temps entre lesquelles doit être placée la température optima, telle qu'elle résulte des expériences notées dans le tableau, et de certaines autres expériences qui ont été exécutées antérieurement.

	Bain I	Bain II	Bain III	Limites entre lesquelles est située la température optima
Expérience A. . .	32°	40-45°	**50-55°**	45° dépassés
» B. . .	40-45°	**50-55°**	60-65°	45-65°
» C. . .	42-49°	**49-57°**	60-65°	49-63°
» D. . .	**48°,5-50°**	55-56°	59-63°	49-56°

La température optima se trouve donc entre 49 et 56°.

On a essayé de confirmer ces résultats par des preuves tirées des déterminations volumétriques de l'indigotine. Au premier abord le problème paraissait insoluble ; en effet, comment évaluer avec certitude la quantité d'indigotine qu'on obtient, en faisant fermenter nne macération au-dessus de 40° et en l'oxydant ensuite, alors qu'il a été établi que le produit qui prend naissance au cours de la fermen-

tation, et dont l'oxydation donne l'indigotine, se décompose du fait de la chauffe. Toutefois, la difficulté n'était pas insurmontable : les essais comparatifs pouvaient être faits par voie indirecte, en traitant par l'acide chlorhydrique et par l'acide persulfurique, le liquide provenant des macérations fermentées, oxydées à l'air et filtrées ; les deux opérations, c'est-à-dire l'oxydation à l'air et l'oxydation au moyen de l'acide persulfurique, devaient être menées dans des conditions identiques. Dans les expériences qui vont être rapportées, l'évaluation de l'indigotine a été faite suivant la voie indirecte indiquée.

Des flacons, contenant 200 centimètres cubes de macération indigotique, ont été placés sur des supports en bois et chauffés au bain-marie de la même manière que les éprouvettes dont on a fait usage dans la série d'expériences précédentes. Au moment où la température dans les flacons a monté jusqu'à un certain degré maximum, auquel elle s'est maintenue constante, les flacons ont été chargés de 100 centimètres cubes de solution diastasique chacun. La température du liquide a été notée pendant toute la durée de l'expérience ; après une chauffe de 5 heures, les flacons ont été rapidement refroidis, additionnés de 5 centimètres cubes d'ammoniaque étendue, et oxydée par agitation énergique durant 10 minutes. Les solutions ont été alors neutralisées avec de l'acide chlorhydrique bouillis, le précipité recueilli sur un filtre d'amiante, lavé soigneusement avec de l'eau chaude, et l'indigotine dosée comme dans les expériences précédentes. Le liquide filtré a été soumis à un traitement à l'acide persulfurique, l'indigotine recueillie et dosée. Dans ces conditions, les résultats obtenus étaient strictement comparables, bien qu'ils n'aient pas correspondu à ceux obtenus par fermentation suivie d'oxydation.

Le tableau suivant résume les expériences faites.

Expériences E. — Les limites de température dans les 2 flacons :
Ier flacon 47-46°, IIe flacon 49-51°.

Quantité d'indigotine extraite de 100 centimètres cubes de macération

	Premier flacon	Deuxième flacon
Par fermentation suivie d'oxydation . . .	0,0069 gr.	9,0084 gr.
Par la méthode à l'alcool persulfurique appliquée au filtrat.	0,045 »	0,038 »
Somme des deux valeurs précédentes. . .	0,0519 »	0,0464 »

La supériorité des hautes températures ressortait donc avec une force égale du rapport retrouvé entre les quantités d'indigotine obtenue par oxydation atmosphérique des macérations fermentées, de même que du rapport entre les quantités d'indigotine retirée des filtrats par la méthode à l'acide persulfurique. La température optima était par conséquent au-dessus de 46°.

Expérience F. — Les limites de température dans les 3 flacons :
Ier flacon 49-51° ; IIe flacon 54-57° ; IIIe flacon 57-59°.
Indigotine évaluée comme auparavant :

	1er flacon	2e flacon	3e flacon
Par fermentatation suivie d'oxydation.	0,038 gr.	0,035 gr.	0,031 gr.
Par traitement du filtrat à l'acide persulfurique	0,0152 »	0,0160 »	0,0176 »
Somme des deux valeurs	0,0532 »	0,0510 »	0,0486 »

Ici encore le principe énoncé est resté en vigueur, témoin le rapport entre les valeurs d'indigotine produite par fermentation et oxydation dans trois différentes conditions de température et le rapport inverse entre les quantités d'indigotine dérivées des filtrats après traitement à l'acide persulfurique. Les conditions réalisées pour le premier flacon ont été manifestement les plus favorables à la fermentation. La température optima devait être placée au-dessous de 57°, entre 46 et 57°.

Les sommes d'indigotine obtenue sont marquées afin de noter comment la totalité d'indigotine décroît avec la température. Le tableau montre que plus haute est la température, plus grande est la quantité de substance détruite, c'est donc une preuve de plus à l'appui des conclusions tirées des expériences préliminaires sur l'influence de la chaleur sur la fermentation. La destruction n'avance pas pourtant avec une rapidité suffisante pour altérer le rapport entre les quantités d'indigotine obtenue par oxydation des solutions fermentées ; pourvu que l'enzyme ajoutée soit suffisamment active pour produire en un temps pas trop prolongé une quantité d'indigotine dosable volumétriquement.

En conséquence, dans ces deux expériences qui vont être rapportées, l'indigotine n'a pas été précipitée des liquides filtrés au moyen des solutions oxydantes ; les solutions fermentées étaient toujours oxydées par agitation avec l'air atmosphérique et additionnées d'ammoniaque ; mais on ne les neutralisait plus, avant de les faire bouillir et filtrer pour recueillir l'indigotine ; 300 centimètres cubes de macération étaient pris pour chaque cas et 10 centimètres cubes d'une solution diastasique fortement active étaient ajoutés, la fermentation était poussée pendant 2 heures et demie. Les expériences faites et les résultats obtenus sont consignés avec beaucoup de détails dans le tableau suivant, l'indigotine est calculée par rapport à 100 centimètres cubes de macération, la quatrième colonne montre les limites entre lesquelles doivent être placées les températures optima, telles qu'elles sont déduites de chaque expérience aidée des résultats obtenus des expériences antérieures.

		Variation de température	Indigotine fournie par 100 centimètres cubes de macération	Limites entre lesquelles se trouvent la tempértaure optima
Expérience G.	1er flacon	47-48°	0,0252 gr.	46-53°
	2e »	52-53°	0,0238 »	
Expérience H.	1er flacon	47-47°	0,0242 gr.	46-51°
	2e »	50-57°	0,0222 »	

Donc la température optima a été trouvée entre 46 et 51°.

Cette température n'a pu être évaluée avec plus de précision au moyen des appareils dont on disposait. Les déterminations volumétriques ont confirmé les résultats fournis par les expériences préliminaires, et en combinant les conclusions que les 2 méthodes ont permis de tirer, on arrive à placer la température optima entre 49 et 51°, elle est donc très voisine de 50°.

Détermination de la température de destruction de la diastase

Des tubes à essai ont été placés dans un bain-marie chauffé au moyen d'une petite lampe à paraffine. Dans la première série d'expériences, la lampe était réglée de la sorte que la température du bain-marie augmentât de 7 degrés toutes les 14 minutes ; à partir de 60°, un tube était prélevé à chaque augmentation de 7 degrés. Les tubes étaient abandonnés au refroidissement et alors chargés de 4 centimètres cubes de macération de la plante à indigo. Au bout de 8 heures le tube dont la température n'a pas dépassé 67° a subi un changement de couleur-indice du commencement de la fermentation, en même temps un précipité d'indigotine s'est produit. Tous les autres tubes n'ont pas subi d'altération. La diastase était donc détruite à une température située entre 60 et 74°. La seconde série d'expériences ne différait pas de la première, si ce n'est que les prélèvements des tubes étaient effectués entre 59 et 74° à des intervalles de températures plus voisins, espacés seulement de 3 degrés, la température montant à raison de 3 degrés par 7 minutes. Au bout de 5 heures tous ces tubes ont fermenté, excepté le dernier où la fermentation était complètement supprimée, et l'avant dernier (68-71°) où la fermentation était fortement inhibée. La température de destruction de l'enzyme était donc située entre 68 et 74°.

Dans un dernier groupe d'essais la température du bain-marie augmentait de 1 degré toutes les 3 ou 3 1/2 minutes ; les tubes étaient prélevés à chaque élévation de 1 degré accomplie, entre les limites de 68 à 73°. Voici un tableau qui montre quel était le temps pendant lequel chaque température était maintenue :

Tube I	68-69°	3 minutes
» II	69-70°	3 minutes
» III	70-71°	3 1/2 »
» IV	71-72°	3 1/2 »
» V	72-73°	3 1/2 »

Au bout de 6 heures les tubes I, II et III ont fermenté, les tubes IV et V n'ont pas subi d'altération ; la fermentation a été manifestement inhibée dans le tube III, 3 minutes 1/2 de chauffe à 70-72° ont donc détruit l'enzyme, il en résulte que la température mortelle était voisine de 71°.

Influence des substances étrangères

Diverses méthodes d'étude ont été envisagées, la méthode colorimétrique a été choisie comme la plus appropriée à ce genre de recherches. S'agissait-il de déterminer l'influence d'une substance donnée, on en dissolvait un certain poids dans une macération indigotifère, on abandonnait le mélange à la fermentation, et on suivait les changements de coloration qui se produisaient, comparativement avec les changements de coloration que subissait une seconde macération fermentant dans les mêmes conditions sauf la présence de la substance à étudier. Dans les expériences qui vont être rapportées plusieurs cas se sont présentés : parfois les macérations changeaient de couleur au bout de plusieurs minutes de fermentation, de brunes qu'elles étaient avant le début de l'action, elles devenaient vertes, on disait que la fermentation était « normale », parfois le changement de couleur prenait plus de temps à se produire, on en concluait que la fermentation était « inhibée », elle était considérée comme « fortement inhibée » si le changement ne survenait pas au bout d'une heure. Il arrivait que la coloration primitive de la macération persistait même au bout de 3 heures, on en déduisait, avec des preuves expérimentales à l'appui, que la fermentation était « suspendue » pour toujours, qu'elle ne se produirait plus indépendamment de la durée pendant laquelle on prolongerait l'opération. On n'a pu enregistrer un seul cas où l'introduction d'une substance étrangère dans une macération ait eu pour effet d'activer la marche de la fermentation ou de faire avancer son début.

Influence des acides, des alcalis et des sels neutres

On a recherché l'action des substances suivantes : de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique du carbonate de sodium, de la soude caustique et de l'acétate de soude. On a opéré avec des solutions à 5 %.

On a préparé des tubes à essai contenant chacun 2 centimètres cubes de macération indigotifère, 2 centimètres cubes de solution diastasique et 1 centimètre cube d'une des solutions à 5 % à étudier ; un sixième tube servant de témoin a reçu 1 centimètre cube d'eau distillée et le tout a été conservé à la température de l'air ambiant. Un seul tube a subi la fermentation normale, c'était celui qui contenait l'acétate de soude, tous les autres sont restés inaltérés. Les solutions des acides et des alcalis ont été alors ajoutées de 10 fois leurs volumes d'eau distillée et on a répété sur les solutions ainsi étendues les mêmes expériences que, avant, chaque tube ne recevant de la sorte que 0,1 % de substance étrangère. L'acide chlorhydrique continuait toujours à exercer une action inhibitoire très forte sur la fermentation, l'acide acétique une inhibition plus faible, tandis que les 2 alcalis suspendaient complètement l'action. Les solutions acides et alcalines ont été de nouveau diluées dans 10 fois leur volume d'eau, les expériences répétées exactement de la même manière qu'avant ; chaque tube ne contenait plus que 0,01 c. c. de substance étrangère. Dans ce cas, les 2 acides n'ont pas empêché la fermentation de se dérouler normalement, les alcalis, au contraire, ont imprimé une action inhibitoire.

Un dernier essai a été fait avec des solutions alcalines très étendues, chaque tube n'en renfermait que 0,005 %. La fermentation ne s'en ressentit pas, elle s'est faite comme dans les conditions normales.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Quantité de substance étrangère ajoutée °/₀	Action de l'acide chlorhydrique	Action de l'acide acétique	Action de la soude caustique	Action de l'acétate de soude
1	Fermentation suspendue	Fermentation suspendue	Fermentation suspendue	Fermentation normale
0,1	Fermentation fortement inhibée	Fermentation inhibée	Fermentation suspendue	»
0,01	Fermentation normale	Fermentation normale	Fermentation fortement inhibée	»
0,005	Fermentation normale	Fermentation normale	Fermentation normale	»

On voit donc que les alcalis ont une action inhibitoire plus prononcée que les acides, que l'action de l'alcali caustique est plus énergique que celle des carbonates. L'acide chlorhydrique est plus actif que l'acide acétique, l'influence de l'acétate de soude est nulle pour des concentrations allant jusqu'à 1 °/₀.

La question s'est posée de savoir quel est l'élément de la fermentation qui est atteint par l'addition des acides et des alcalis : est-ce la diastase qui en est éprouvée, est-ce le glucoside, ou bien l'inhibition ne frappe que l'action de la diastase sur le glucoside. Des expériences ont été tentées dans le but de résoudre le problème.

On a préparé deux tubes contenant chacun 2 centimètres cubes d'une solution diastasique et 2 centimètres cubes d'eau distillée. On a ajouté à l'un 1 centimètre cube d'une solution à 0,5 °/₀ d'acide chlorhydrique (tube A) et à l'autre le même volume d'une solution à 0,5 °/₀ de soude caustique (tube B). Au bout de 10 minutes, l'acide chlorhydrique a été soigneusement neutralisé avec la solution à 0,5 °/₀ de soude caustique, et inversement la soude caustique a été neutralisée au moyen de la solution à 0,5 °/₀. L'acide chlorhydrique ; à ce moment on a chargé chaque tube de 2 centimètres cubes d'une macération indigotifère.

D'autre part un tube contenant 2 centimètres cubes d'une macération indigotifère et 2 centimètres cubes d'eau distillée a été rendu acide (tube C), un second tube identique a été rendu alcalin (tube D); on a neutralisé l'acide et l'alcali au bout de 10 minutes par le procédé décrit plus haut, et 2 centimètres cubes d'une solution diastasique ont été versés dans chaque tube après neutralisation ; on a préparé enfin un tube témoin contenant 2 centimètres cubes de solution diastasique, 2 centimètres cubes de macération et ramené au même volume que les autres 4 tubes. Le tout a été gardé à la température de l'air ambiant.

La fermentation a été complètement normale dans le tube B. Elle a été fortement inhibée dans le tube C ; une légère fermentation s'y est pourtant accusée après 3 heures. Dans les tubes A et D, au contraire, toute action a été suspendue.

Il en ressortait donc que la diastase n'éprouvait aucune altération du fait de l'addition de 0,1 °/₀ de soude caustique, mais qu'elle était détruite sous l'action de la même quantité d'acide chlorhydrique ; par contre la macération perdait son pouvoir fermentescif lorsqu'on l'additionnait de 0,1 °/₀ de soude caustique, mais elle le voyait subsister, bien que fortement atténué, lorsqu'on l'additionnait de la même quantité d'acide chlorhydrique. Une solution de persulfate d'ammonium a été versée dans les tubes C et D, le tube D ayant été préalablement acidifié, a déterminé une production d'indigotine. On en a conclu que les acides et alcalis, tout en modifiant le glucoside par rapport à ses propriétés fermentescibles, ne lui enlèvent point son pouvoir de donner de l'indigotine sous l'action des agents chimiques.

Influence des divers agents antiseptiques

Les substances suivantes ont été étudiées : le formaldéhyde (solution commerciale), le chloral hydraté, l'acide phénique, le chloroforme, l'acide cyanhydrique et l'acide borique.

On a commencé par préparer des tubes à essai contenant chacun 2 centimètres cubes de macération et 2 centimètres cubes de solution diastasique. On leur a ajouté ensuite 1 °/₀ d'une des substances à étudier, et on a fait des mesures comparatives de la marche de la fermentation dans chaque tube. On a vu que toutes les substances essayées exerçaient une action retardatrice sur la fermentation, mais qu'elles ne possédaient pas le pouvoir paralysant au même degré ; le tableau ci-dessus en rend compte dans ce sens que les substances essayées y sont rangées dans l'ordre de leur puissance décroissante ; le formol qui retarde de plus la fermentation occupant la tête du tableau et l'acide borique dont l'action est insignifiante étant rangé le dernier. Le formol et le chloral n'ont pas limité leur influence à l'inhibition de la fermentation, elles l'ont ainsi étendue aux produits auxquels la fermentation a donné naissance, en leur imprimant des modifications notables : le contenu des tubes a pris la couleur brun sombre après avoir passé momentanément par la couleur verte, et l'indigotine ne pouvait plus être produite par alcalinisation et oxydation à l'air. L'influence du formol s'est traduite en outre par le fait que la macération fermentée a perdu son pouvoir de donner l'indigotine sous l'action de l'acide persulfurique. Les autres agents antiseptiques étudiés ne se sont pas montrés virulents à ce degré, elles n'ont pas atténué l'efficacité de la méthode à l'acide persulfurique. L'action de l'acide borique a été insignifiante.

Comparaison avec les autres diastases hydrolysantes des glucosides

Les représentants les mieux étudiés de ce groupe sont à coup sur l'émulsine et la myrosine, c'est pour cela qu'elles ont été choisies pour l'étude présente ; on en a préparé des solutions par le procédé suivant.

Emulsine

Les graines d'amandes amères ont été dépouillées de leurs enveloppes externes, finement broyées et mises à macérer dans 2 fois leur poids d'eau froide additionnée d'un peu de chloroforme. La macération a été filtrée et le liquide traité par 3 fois son volume d'alcool à 85 %. Le précipité qui s'est produit a été lavé avec un mélange à volumes égaux d'alcool et d'eau et agité vigoureusement pendant une heure dans de l'eau, on l'a laissé ensuite se déposer et le liquide surnageant a été séparé par filtration. On a obtenu de la sorte une solution limpide contenant de l'émulsine mais exempte d'amygdaline.

Une solution d'amygdaline a été préparée en jetant des amandes amères finement pulvérisées dans de l'eau bouillante et en filtrant au bout de quelques minutes d'ébullition la macération obtenue. Cette opération a été répétée jusqu'à ce qu'on eût obtenu un liquide clair contenant de l'amygdaline. Le liquide ne contenait pas d'émulsine, puisque celle-ci se trouvait détruite par le fait de l'ébullition répétée.

On a préparé d'autre part une solution de la diastase indigotique et une macération de la plante à indigo dans de l'eau bouillante par le procédé décrit au début de ces recherches. Des tubes à essai contenant des mélanges suivants ont été préparés et abandonnés à eux-mêmes à la température du laboratoire.

Tube I . . .	5 cc. de solution d'amygdaline	+	5 cc.	de solution d'émulsine	
» II . . .	» » »	+	»	»	de diastase indigotique
» III . . .	» » »	+	»	d'eau distillée	
» IV . . .	5 cc. de macération indigotique	+	»	de solution d'émulsine	
» V . . .	» » »	+	»	de solution de diastase indigotique	
» VI . . .	» » »	+	»	d'eau distillée	

Au bout de 6 heures une odeur intense de benzaldéhyde et d'acide cyanhydrique s'est répandue du tube I, mais le tube II est resté inodore. Le contenu du tube IV a légèrement verdi, mais il suffisait de le comparer avec le tube V pour s'assurer que la fermentation qui s'est produite était insignifiante. L'addition d'ammoniaque suivie d'agitation à l'air a déterminé une coloration à peine bleuâtre dans le tube IV, tandis qu'un précipité d'un bleu foncé s'est séparé dans le tube V. Les tubes témoins III et VI n'ont éprouvé aucune altération. On a conclu de ces expériences que l'émulsine était capable de déterminer la fermentation indigotique, mais dans une mesure qui le cède de beaucoup à la diastase extraite de la plante à indigo. Il est fort douteux que la diastase indigotique possède à son tour le pouvoir de dédoubler l'amygdaline. L'odeur caractéristique qui accompagne la décomposition du glucoside n'est pas perceptible quelle que soit la durée pendant laquelle on prolonge le contact de ses solutions avec la diastase indigotique. C'est donc contraire aux conclusions que Bréaudat a tiré de ses expériences sur l'Isatis alpina. Il a trouvé que cette solution décompose l'amygdaline en moins de 24 heures.

Les mêmes expériences ont été répétées sur l'émulsine et l'amygdaline fournies par d'autres végétaux, les résultats ont été retrouvés les mêmes.

Myrosine

Pour se procurer une solution de myrosine on s'est adressé à une espèce de moutarde blanche très répandue aux Indes (Brassica Indica ?) dont les graines ont été traitées de la même manière que les amandes amères pour la préparation de l'émulsine. Une solution de sénigrine exempte de myrosine a été extraite de la moutarde noire par le procédé qui a été décrit à propos de la préparation de l'amygdaline.

On a préparé des tubes contenant des mélanges suivants et on les a abandonnés à eux-mêmes à la température du laboratoire.

Tube I. . .	5 cc. de solution de sinigrine	+	5 cc.	de solution de myrosine
» II. . .	» » »	+	»	de diastase indigotique
» III. . .	» » »	+	»	d'eau
» VI. . .	» de macération indigotique	+	»	de solution de myrosine
» V. . .	» » »	+	»	de diastase indigotique
» VI. . .	» » »	+	»	d'eau

Après un séjour de 6 heures une odeur très forte d'essence de moutarde s'est dégagée du tube I, en même temps qu'une légère fermentation indigotique s'est déclarée dans le tube V ; tous les autres tubes n'ont pas subi de modification. Il en résulte que la myrosine n'a pas le pouvoir de faire fermenter les macérations indigotiques pas plus que la diastase indigotique n'a le pouvoir de faire fermenter la sinigrine.

Résumé

Il est permis de tirer de l'ensemble de ces expériences les conclusions suivantes :

Certains microorganismes ont le pouvoir de produire l'indigo, ces microorganismes sont invariablement présents dans les macérations indigotifères, mais ils ne jouent aucun rôle nécessaire dans la fermentation.

La production d'indigo dans les macérations est essentiellement due à l'action d'une diastase secrétée par les cellules de la plante. La diastase agit sur un glucoside contenu dans la plante ; le dédouble, en donnant un sucre réducteur et une substance qui, par oxydation à l'air, fournit l'indigotine. Les propriétés de cette diastase ne permettent de l'identifier avec aucune des enzymes actuellement connues ; on fera mieux de ne pas lui donner de nom spécifique, en attendant le moment qu'on ait reconnu de plus près la nature du glucoside dédoublé et la nature des produits qui résultent de ce dédoublement. La fermentation indigotique est présidée par les mêmes lois que toutes les fermentations diastasiques, les diverses conditions de température et de milieu impriment aux unes et aux autres les mêmes variations. On ne peut pas conclure de ces expériences à la présence dans la plante d'une oxydase ; la question reste pendante, elle fera l'objet des recherches qui vont être entreprises.

VARIA

M. Moissan et son four à l'Exposition de Saint-Louis.

Pour nos lecteurs étrangers, le mot *four* a, ici, un sens très spécial et dont ils pourront se faire donner l'interprétation par ceux qui sont familiarisés avec notre langue. Ils verront, du reste, par la lecture de cette nouvelle, quel sens peut être attribué à ce four colossal dont nul ne lui contestera la priorité.

Voici comment la *Chemiker Zeitung* (1904, n° 90, p. 1068), nous raconte l'histoire :

« Comme deuxième conférencier, on introduit Henri Moissan qui est accueilli avec force applaudissements, vu que le nom du faiseur de diamants exerce un charme sur l'Américain instruit qui est fermement convaincu que. dans un avenir prochain, le monde entier sera pourvu de diamants produits par le Niagara. L'extérieur du célèbre chimiste ne répondait pas du tout aux portraits qu'ont donné de lui différents journaux. Il paraissait souffrant et de mauvaise humeur. La triste halle et le peu d'auditeurs ont dû l'impressionner péniblement. Cette impression s'est accrue visiblement lorsque, la curiosité satisfaite, des auditeurs se sont levés de leurs chaises de bois et ont quitté la halle à pas qu'on ne saurait qualifier de légers ; M. le conférencier a continué à lire hâtivement et avec une voix blanche son manuscrit français, en même temps que le public mal élevé continuait tranquillement à s'écouler à pas fermes pour aller voir autre chose. Pendant les dix minutes que l'aimable public a mis à effectuer son exode solennel et bruyant, il a été à peine possible d'apprendre quelque chose du contenu du manuscrit.

« D'après le programme général, Moissan devait donner une revue historique des progrès de la chimie inorganique dans ses rapports avec les autres sciences. On a donc entendu des kyrielles de noms ; comme on en trouve dans les dictionnaires d'Ernst Meyer et de Ladenburg.

« Finalement, heureux d'avoir terminé sa besogne, le conférencier a lancé d'une voix forte la déclaration suivante : « La chimie est une science expérimentale ! » — Vraiment !

Comme on le voit, les Américains, gens pratiques, se sont prestement défilés, laissant le conférencier en tête-à-tête avec son manuscrit.

Il faut avouer qu'ils avaient eu raison, si l'on en juge par la publication qui nous en a été donnée récemment sous ce titre : « La chimie minérale ; *ses relations avec les autres sciences*, conférence faite par M. Moissan au Congrès des arts et des sciences de l'Exposition de Saint-Louis, le 23 septembre 1904 ».

Un Henri Sainte-Claire-Deville aurait à peine osé aborder ce sujet, à la fin de sa carrière, après avoir donné le jour à des travaux de premier ordre, lui ayant permis de se familiariser avec les devanciers fondateurs de la chimie minérale. Mais, toute proportion gardée, si M. Moissan voulait remplir le rôle d'un plus modeste conférencier, il aurait dû commencer par bien posséder son sujet, présenter son argumentation avec méthode, et savoir mettre en lumière les faits les plus caractéristiques de la question dont il se faisait l'historiographe.

Disons, tout de suite, que M. Moissan s'est montré, ce qui était à prévoir, très inférieur à la tâche qu'il avait assumée, et comme chimiste et comme conférencier. On s'explique la fuite du public américain.

La moindre critique que l'on puisse faire de son monologue au point de vue général, c'est qu'il est, pour les initiés, très incomplet et peu clair pour les profanes.

Ici, comme ailleurs, ce chimiste se présente avec son manque habituel et absolu de documentation et toujours avec le parti pris de laisser dans l'ombre les faits qui le gênent dans ses accaparements.

Il n'y a pas à espérer qu'il compense au moins ces lacunes par quelques qualités, telles, par exemple, qu'une exposition originale, une méthode ou des aperçus nouveaux.

Mais malgré la meilleure volonté de ne pas tenir rigueur au conférencier des lacunes de son éducation scientifique première, on est obligé de reconnaître chez lui, une suffisance qui ne masque pas toujours son insuffisance.

Un des procédés les plus communs chez l'historien est de diviser par période le sujet traité, et, pour chacunes d'elles, de déterminer les faits les plus *saillants*, au triple point de vue de la *doctrine*, des *méthodes d'applications* et des *résultats obtenus*.

On peut compter dans l'histoire de la chimie, c'est-à-dire de ses développements et de ses rapports avec les autres sciences quatre périodes distinctes : 1° la chimie des anciens, que termine la théorie du phlogistique de Stahl ; 2° la notion des corps simples et des proportions avec lesquelles ils se combinent ; de la structure moléculaire et de la chaleur de formation des composés, tant minéraux qu'organiques ; elle débute par les découvertes de Lavoisier, et est clôturée prr les travaux de Favre sur la thermochimie ; 3° développement de la thermochimie et synthèse ; 4° chimie-physique et électrochimie.

Voyons maintenant comment M. Moissan a parlé de ces diverses questions dans sa conférence. Celle-ci tiendrait environ huit pages du *Moniteur scientifique* : une page entière est consacrée à la chimie des anciens ; c'est beaucoup, en raison du petit nombre de faits cités par l'auteur. Quelques lignes sur les hypothèses de Beecher et de Stahl, et nous arrivons, avec l'auteur, aux travaux de Lavoisier qui marquent le commencement de la chimie en tant que science expérimentale, et aussi le début de la deuxième période. L'histoire de cette période, qui occupe la première moitié du XIXe siècle est tellement bien établie, et a été développée dans de si nombreux mémoires, qu'il est difficile de l'exposer d'une façon nou-

velle. M. Moissan n'y parle pas de Favre qui doit être considéré, cependant, et à plus d'un titre, comme un des créateurs de la thermochimie ; c'est à lui qu'on doit, entre autres choses, de rapporter les chaleurs de combinaisons aux poids moléculaires et non simplement à l'unité de poids, ce qui est une des principales bases de cette science.

Abordant la troisième période le conférencier à propos de la synthèse fait la courte échelle bien entendu à M. Marcelin Berthelot oubliant de citer Hennell pour la synthèse de l'alcool non plus que Wöhler à qui l'on doit la synthèse de l'urée, effectuée en 1828. Ce fait est assez caractéristique, pour mériter d'être au moins signalé dans un historique général.

La quatrième période est certainement celle qui pouvait fournir à l'auteur son argumentation la plus brillante ; il s'y montre plutôt terne, incomplet, partial et dans certaines conceptions dont il s'attribue la paternité il manque complètement de rigueur scientifique.

Parlant de Van' t Hoff, il rappelle bien les travaux de ce savant sur l'isomérie des corps doués du pouvoir rotatoire, par exemple, mais il ne fait aucune allusion à sa théorie des solutions, qu'il ignore sans doute, et qui est une des plus fécondes des théories modernes de la chimie, et un des exemples les plus remarquables de chimie-physique.

Au début d'une digression sur la chimie des hautes températures, il reconnaît enfin que quelques chercheurs, parmi les savants et les industriels, avaient tenté, avant lui, d'utiliser la température de l'arc, mais il ajoute que leurs essais ne pouvaient être poursuivis avec succès avant la mise au point de la machine dynamo-électrique. De quels essais parle-t-il, des essais de laboratoire ou des essais industriels ?

Les essais de laboratoire, dans cette voie, peuvent à la rigueur se passer d'une source facile d'électricité, quant aux essais industriels qui réclament, en effet, de trop grandes puissances de courant, pour donner lieu à une application économique sans l'emploi de machines électriques il n'en parle qu'évasivement.

En tout cas cette partie de sa Conférence renferme les mêmes lacunes, signalées déjà dans cette revue (1).

On n'y trouve aucune citation de Louis Clerc, Héroult, Borchers, A. Minet, Bullier, etc., ni de leurs travaux.

A propos de la détermination de la température de l'arc, M. Moissan signale les expériences de Violle qui la fixent à 3 500° à l'extrémité de l'électrode positive, et se livre à une longue démonstration pour prouver que la température de l'arc lui-même augmente avec l'intensité du courant.

Nous dirons tout de suite qu'une telle démonstration pour être opportune, dans une étude générale, devrait reposer sur des bases solides et ne laissant prise à aucune critique.

Or tel n'est pas le cas.

« Si l'on place la substance à étudier, dit le conférencier, très près de l'arc, c'est-à-dire très près du conducteur gazeux de vapeur de carbone qui réunit les électrodes, la température s'élève avec l'intensité du courant. Une réaction va nous le démontrer.

Avec un courant de 100 ampères sous 50 volts, la réduction de l'acide titanique fournit un oxyde de couleur bleu indigo. Avec 300 ampères et 70 volts, on obtient une masse fondue d'azoture jaune, tandis que la haute température d'un arc de 1 200 ampères sous 70 volts donne un carbure de titane exempt d'azote. »

Cette expérience serait concluante s'il était bien établi que la production de l'oxyde titanique de couleur bleu indigo ne se formait qu'à 3 500°, l'auteur ne nous le dit pas.

On peut tout aussi bien admettre que la température de l'arc est constante, mais que dans le voisinage immédiat de l'arc, la température forcément inférieure à celle de l'arc, en raison du refroidissement par radiation ou conduction de la masse gazeuse qui le constitue, augmentera en même temps que cette masse gazeuse, c'est à dire au fur et à mesure qu'on dépensera pour produire l'arc une quantité d'énergie plus grande.

L'observation de M. Moissan ne confirme donc pas l'hypothèse de l'augmentation de la température de l'arc avec l'intensité du courant, pas plus que ne l'infirme notre explication.

Et c'est ainsi sur cette dernière période que s'est terminée cette conférence devant des places vides, les Américains n'ayant pas la patience des Français qui seraient restés jusqu'à la fin même en appréciant conférence et conférencier comme ils le méritaient. Ce n'était vraiment pas la peine d'aller si loin pour tâcher de faire oublier le four du diamant artificiel et le pari de 5 000 francs que tient toujours notre collaborateur Ch. Combes.

Dosage de la glycérine dans les lessives de savon résiduaires

Par **M. R. Fanto.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1903**, p. 413.)

Il y a quelque temps, je publiais, en collaboration avec Zeisel, une nouvelle méthode pour le dosage de la glycérine dont la facilité d'exécution et la précision avaient été vérifiées sur la triacétine et les solutions aqueuses de glycérine (2). Dernièrement, nous avons démontré que la même méthode pouvait être employée pour le dosage de la glycérine dans les vins.

Dans la présente note, nous nous proposons de montrer que cette méthode est aussi applicable au dosage de la glycérine dans les lessives de savon résiduaires.

Etant donné la composition connue de cette sorte de liquides, il n'y avait pas à craindre que les subs-

(1) Voir la critique de l'ouvrage de M. Moissan « Le Four électrique » *Moniteur Scientifique*, décembre 1904, page. 911.

(2) *Zeitschr, f. landw. Versuchs. Oesterr.*, t. V, p. 1902 ; *Zeitsch. f. anal. Ch.*, t. X, p. 636.

tances qu'ils renferment, à l'exception des sulfates alcalins, puissent exercer une influence quelconque sur les résultats du dosage. La présence de quantités même relativement grandes des sels — iodure de potassium, acétate de soude, acétate de baryte, etc., — ne changent en rien la marche, ni le résultat du dosage. On pouvait à peine s'attendre à ce que le chlorure de sodium, qui est le sel prédominant dans les lessives résiduaires, se comportât différemment. Néanmoins, j'ai cru nécessaire d'effectuer quelques dosages de la glycérine en présence de chlorure de sodium.

A une solution de glycérine, dont 3 portions de 5 centimètres cubes ont fourni dans trois dosages 0,2447, 0,2444 et 0,2450 gr. d'iodure d'argent et qui contenait, par conséquent, 1,92 °/₀ de glycérine, j'ai ajouté 3 °/₀ de chlorure de sodium pur. 5 centimètres cubes de ce mélange ont donné 0,2428 AgI, ce qui correspondait à 1,91 °/₀ de glycérine. La même solution de glycérine additionnée de 10 °/₀ de chlorure de sodium a fourni 0,2410 AgI, soit 1,89 °/₀ de glycérine.

Il ressort de ces expériences que le chlorure de sodium exerce une certaine influence sur le résultat, mais que l'erreur qui en résulte est négligeable. Je n'ai pas étudié de plus près la cause de cette influence. Elle est peut être attribuable à la formation de petites quantités de chlorhydrine dont une partie est soustraite à l'action de l'acide iodhydrique, ce qui détermine un léger déficit d'iodure d'argent.

Il ne me restait qu'à essayer les autres substances contenues dans les lessives résiduaires au point de vue de leur influence sur le résultat du dosage de la glycérine. La fabrique F. A. Jargs Sohn et Cie, à Leising, près Vienne, a eu l'amabilité de me fournir une certaine quantité de lessive de savon résiduaire avec laquelle j'ai fait les expériences qui suivent :

C'était un liquide jaune brun, trouble, faiblement alcalin. L'analyse du liquide filtré a accusé la présence de 0,63 °/₀ Na^2SO^4 et 0,86 °/₀ Na^2CO^3. 5 centimètres cubes de lessive évaporés à siccité et calcinés ont fourni un résidu de 0,3881 gr., soit 7,76 °/₀. La teneur en chlorure de sodium a été déterminée : *a*) dans ce résidu et *b*) dans 5 centimètres cubes de liquide étendus de cinq fois son volume d'eau. La quantité de chlorure d'argent obtenu a été :

a) 0,8197 ; *b*) 0,8222 ; moyenne, 0,8209 gr. AgCl, soit 6,69 °/₀ NaCl.

La lessive ne renfermait pas de substances volatiles et fournissant de l'iodure d'argent dans mon appareil.

Il fallait encore déterminer, si la substance qui colorait en brun la lessive ne modifiait pas le résultat de la méthode. A cet effet, 20 centimètres cubes de lessive ont été additionnés de 180 centimètres cubes d'alcool absolu, le mélange a été abandonné pendant un certain temps à lui même et filtré. Le précipité floconneux a été lavé à fond sur le filtre avec l'alcool absolu. La portion filtrée et l'alcool de lavage étaient parfaitement incolores. Le précipité a été dissous dans l'eau la solution obtenue a été étendue de façon à faire 100 centimètres cubes ; l'acide sulfurique a été éliminé au moyen d'acétate de baryte, la solution a été évaporée à 30 centimètres cubes pour chasser l'alcool et additionnée ensuite de 20 centimètres cubes d'eau. 5 centimètres cubes de la solution jaune obtenue, traités dans mon appareil par l'acide iodhydrique n'ont pas fourni d'iodure d'argent.

La présence de légères quantités de carbonate de sodium dans la lessive est parfaitement négligeable. On n'a donc à tenir compte que des composés du soufre faciles à éliminer et, dans les analyses plus exactes, de ceux du chlore qui sont également faciles à éliminer.

Je crois utile de donner ici les résultats des dosages de la glycérine effectués, le premier, après élimination de l'acide sulfurique, le second, après élimination du chlore et de l'acide sulfurique.

100 centimètres cubes de lessive de savon ont été étendus de leur volume d'eau, précipités à chaud par l'acétate de baryte pour éliminer l'acide sulfurique, et après refroidissement, le liquide a été additionné d'eau, de manière à former 500 centimètres cubes. 5 centimètres cubes de liquide filtré correspondant à 1 centimètre cube de lessive ont été traités dans l'appareil par l'acide iodhydrique. La durée de chaque opération a été de 2 heures. Obtenu :

I. 0,2102 gr. AgI représentent . . . . 8,25 °/₀ de glycérine
II. 0,2007 » » . . . . 7,87 » »

Dans aucun des dosages en double que j'aie opérés jusqu'à présent, la différence entre les résultats n'a été aussi accentuée. Cette différence dénote la présence de substances qui troublent la réaction, de chlorure de sodium, dans le cas qui nous occupe.

Dans la seconde expérience, 20 centimètres cubes de lessive étendus de 80 centimètres cubes ont été traités par une quantité de sulfate d'argent solide correspondant à la teneur en chlorure de sodium de la lessive. En chauffant au bain-marie, la formation du précipité de chlorure d'argent est complète en quelques minutes. Après avoir éliminé l'acide sulfurique au moyen d'acétate de baryte, on a filtré, lavé le précipité, évaporé la portion filtrée et les eaux de lavages réunies à 70 centimètres cubes et, après refroidissement, ajouté au liquide de l'eau jusqu'à concurrence de 100 centimètres cubes. 5 centimètres cubes de ce liquide représentant 1 centimètre cube de lessive de savon ont fourni :

I. 0,2125 gr. AgI représentant . . . . 8,34 °/₀ de glycérine
II. 0,2129 » » . . . . 8,35 » »

En me basant sur les résultats de ces expériences, je crois pouvoir proposer la méthode suivante pour le dosage de la glycérine dans les lessives de savon résiduaires :

Si l'on peut négliger une erreur possible de quelques dixièmes pour cent, on traite 20 centimètres cubes de lessive par une ou deux fois son volume d'eau, on précipite à chaud par l'acétate de baryte, pour éliminer l'acide sulfurique, on filtre, on complète le volume à 100° et on traite 5 centimètres cubes de cette solution par l'acide iodhydrique dans l'appareil décrit antérieurement. Par contre, si l'on cherche à avoir des résultats très précis, on étend 20 centimètres cubes de lessive de deux ou trois fois son volume d'eau, on traite le liquide par du sulfate d'argent solide en quantité nécessaire pour précipiter le chlore à l'état de chlorure d'argent, on chauffe au bain-marie et on précipite l'acide sulfurique par l'acétate de baryte. Après avoir filtré et lavé le précipité, on réunit la portion filtrée et les eaux de lavage, on évapore à 80 centimètres cubes. Après refroidissement, on complète le volume du liquide à 100 centimètres cubes et on opère le dosage de la glycérine sur 5 centimètres cubes de ce liquide.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 7 novembre. — Recherche sur la dessiccation des plantes et des tissus végétaux. Période de fenaison non réversible. Equilibre final dans les conditions atmosphériques progressives. Note de M. M. Berthelot.

— Sur la dessiccation absolue des plantes et matières végétales. Période de dessiccation artificielle. Réversibilité par la vapeur d'eau atmosphérique. Note de M. M. Berthelot.

— Sur la préparation à l'état de pureté du trifluorure de bore et du tétrafluorure de silicium et sur quelques constantes physiques de ces composés. Note de M. Henri Moissan.

Il résulte de cette note qu'il y a identité entre les composés préparés par voie synthétique au moyen du fluor et des métalloïdes avec le trifluorure de bore BF^3 et le tétrafluorure de silicium SiF^4, préparés par réactions chimiques.

— Sur la nature des charriages. Note de M. Ed. Suess.

Comme suite à la communication de M. Ed. Suess, M. Michel Lévy signale qu'un jeune ingénieur des mines, M. Glasser, a récemment fait paraître un remarquable mémoire sur les lhezolites et serpentines métallifères de la Nouvelle-Calédonie, dans lequel il établit que cette grande formation est charriée sur les terrains secondaires.

— M. Painlevé présente à l'Académie le tome VIII de la *Collection de monographies des fonctions.*

— M. Albert Gaudry présente à l'Académie un travail intitulé : *Fossiles de Patagonie*, dentition de uelques animaux.

— M. Gaston Bonnier offre à l'Académie le troisième fascicule du *Cours de Botanique* qu'il publie en collaboration avec M. Leclerc du Sablon.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, le compte rendu de la 3e session de l'Association française pour l'avancement des sciences.

— Sur une surface hyperelliptique. Note de M. Traynard.

— Sur les triangulations géodésiques complémentaires des hautes régions des Alpes françaises. Note de M. Helbronner.

— Sur un nouveau mode de construction des hélices aériennes. Note de M. Ch. Renard.

— Sur les explosions de chaudières. Note de M. Lecornu.

— Diffusion rétrograde des électrolytes. Note de M. E. Bose.

— Sur le dosage de la radioactivité temporaire pour l'usage thérapeutique. Note de M. Th. Tommasina.

— Constatation d'une radioactivité propre aux êtres vivants végétaux et animaux. Note de M. Tommasina.

— L'action des basses températures sur les matières colorantes. Note de M. Jules Schmidlin.

Ni à l'état solide, ni fixée sur la fibre textile, telle que soie ou laine, on n'a pu constater un affaiblissement bien sensible de la coloration. Mais il en est autrement à l'état dissous. L'alcool forme en se solidifiant des dissolutions solides et permet ainsi d'observer l'influence de la basse température sur la matière colorante. Beaucoup de matières colorantes n'éprouvent en solution alcoolique aucun changement de couleur (bleu de méthylène et vert malachite).

Mais il se manifeste, par contre, surtout chez les rosanilines, une influence considérable. Dès que l'on plonge un tube renfermant une dissolution alcoolique de chlorhydrate de rosaniline dans l'air liquide, on constate un *affaiblissement notable* de l'intensité de la couleur rouge, il apparaît en même temps une belle fluorescence de couleur jaune vert et la dissolution solidifiée prend l'aspect d'une dissolution d'éosine. Les sels d'hexaméthylrosaniline présentent le même phénomène, la couleur violette s'affaiblit sensiblement et l'on observe une fluorescence de couleur brune.

De même, dans les dissolutions alcooliques d'éosine, l'intensité de la couleur rose vive par transparence diminue à basse température, tandis que la couleur de fluorescence reste inaltérée.

— Chaleurs de combustion du triphénylméthyle et de quelques dérivés du triphénylméthane. Note de M. Jules Schmidlin.

Le triphénylméthyle est un carbure fort endothermique, ce qui se voit surtout si l'on fait la comparaison entre les dégagements de chaleur qui accompagnent, d'une part, l'oxydation du triphénylméthyle (ditriphénylméthylperoxyde), et, d'autre part, celle du triphénylméthane (triphénylcarbinol).

$$2\,(C^6H^5)^3\,C\ \ldots + O^2 = (C^6H^5)^3\,C.\,O.\,O.\,C(C^6H^5)^3 + 124 \text{ cal.}$$
$$2\,(C^6H^5)^3\,CH^2 \ldots + O^2 = 2\,(C^6H^6)^3\,COH \ldots + 94 \text{ cal.}$$

— Préparation de l'iodure aureux par action de l'iode sur l'or. Note de M. Fernand Meyer.

A la température ordinaire l'iode pur et sec n'a pas d'action sur l'or et l'iodure aureux est un corps indécomposable dans le vide. Entre 50° et la température de fusion de l'iode, ce corps pur et sec se combine à l'or pour donner de l'iodure aureux amorphe. A partir de la température de fusion de l'iode, on obtient de l'iodure aureux cristallisé. La réaction directe est toujours limitée par la décomposition inverse de l'iodure ; mais la présence d'un excès d'iode permet d'obtenir l'iodure pur. La meilleure séparation de l'iodure et de l'iode en excès consiste à chauffer le mélange à 30°, la plupart des dissolvants de l'iode décomposant l'iodure.

En présence d'eau, en vase clos, l'iode donne avec l'or le même iodure aureux ; la réaction est aussi limitée et dès la température ordinaire, si l'iode peut s'échapper, la décomposition de l'iodure par l'eau ou l'air humide est totale.

— Sur une terre Yttrique voisine du gadolinium. Note de M. G. Urbain.

En 1895, M. Lecocq de Boisbaudran a observé dans certaines terbines dysprosifères une bande d'absorption faible $\lambda = 488$ qu'il considéra comme caractéristique d'un élément inconnu auquel il donna la notation Z_δ. Demarçay a fait des observations semblables. Dans les fractionnements opérés sur les terres yttriques, après l'oxyde légèrement rose d'europium et la gadoline blanche, apparaissent des terres colorées qui deviennent progressivement très sombres. Les terres les plus sombres présentent avec intensité le spectre d'absorption du dysprosium. Dans les fractions intermédiaires entre ces terres à dysprosium et la gadoline, M. Urbain a obtenu par trois méthodes distinctes des terres colorées dont les solutions ne présentent à l'absorption que la bande Z_δ ($\lambda = 488$) assez intense. Il est possible que les terres obtenues contiennent, ou l'élément caractérisé par la bande $\lambda = 488$, un autre élément sans spectre d'absorption. Tous ces oxydes sont bruns et renferment des peroxydes, mais il est encore impossible de décider si ces caractères appartiennent aux éléments à spectre d'absorption Z_δ et dysprosium ou à une substance sans spectre d'absorption qui les accompagnerait et qui devrait dès lors être désignée sous le nom de *Terbium*.

— Sur l'acide β-bromobutyrique. Note de M. Lespieau.

Le cyanure d'allyle saturé à froid par l'acide bromhydrique gazeux donne un produit cristallisé qui dissous dans l'acide bromhydrique et précipité par l'eau et le carbonate de sodium donne des cristaux répondant à la formule C^4H^8BrOAz fusible à 92-93°. C'est l'amide β-bromobutyrique qui saponifiée donne l'acide β-bromobutyrique fusible à 17-18° et bouillant à 122°, sous 16 millimètres. Si on enlève l'acide bromhydrique par la potasse à froid on obtient l'acide crotonique fusible à 72°.

— Sur l'action de l'acétol. Note de M. André Kling.

D'après cette note, la transformation de l'acétol en acide lactique est due à la nature de l'oxydant qui est la cause déterminante du sens de la réaction, par suite d'une combinaison d'existence éphémère se produisant entre l'acétol et l'agent d'oxydation.

— Sur la formation de l'aldéhyde formique dans la combustion du tabac. Note de M. Trillat.

— Sur la germination des spores d'*Atrichum undulatum* et d'*Hypnum velutinum* et sur la nutrition de leurs protonémas dans les milieux liquides stérilisés. Note de M. Paul Becquerel.

— Sur le développement du rein et de la glande de Leydig chez les Elasmobranches. Note de M. J. Borcea.

— De l'influence du régime alimentaire sur la longueur de l'intestin chez les larves de *Rana esculenta*. Note de M. Emile Yung.

— Sur une maladie infectieuse des liquides, avec altérations du système osseux, observée à Madagascar. Note de M. Charon et Thiroux.

— Sur la structure générale des Alpes du Tyrol à l'ouest de la voie ferrée du Brenner. Note de M. Pierre Termier.

— Modifications des échanges nutritifs dans les dermatoses. Note de MM. A. Desgrez et J. Ayrignac.

— M. A. Dauphin adresse une note ayant pour titre : « Etude des appareils d'aviation. »

— M. V. Carlheim-Gyllensköld adresse une note ayant pour titre : « Des foudres globulaires ».

— M. Serge Socolow adresse une note sur les distances moyennes des planètes au soleil.

Séance du 14 novembre. — Recherches sur la dessiccation des plantes, période de vitalité. Humectation par l'eau liquide. Réversibilité imparfaite. Note de M. Marcelin Berthelot.

— Nouvelles recherches sur la météorite de Cañon Diablo. Note de M. Henri Moissan.

Le fer natif rencontré dans l'Arizona, près de Cañon Diablo, a fait l'objet d'un certain nombre d'études. M. Kœnig, puis M. Mallard en 1892, ont indiqué, dans ce fer, l'existence de petits fragments très durs, capables de rayer nettement le corindon. Dans la même année, M. Friedel a démontré qu'il renfermait du diamant noir. Enfin M. Moissan annonça, en 1893, avoir rencontré des diamants transparents dans certains fragments de cette météorite. Il entreprit donc de nouvelles recherches sur un bloc de 183 kilogrammes dont 53 furent soumis à un traitement chimique. L'examen pratiqué sur une coupe faite à la scie, fit constater la présence de rognons elliptiques, et l'action de l'acide provoqua la formation de figures de Widmanstœtten.

Soumis à l'analyse, cette météorite fut trouvée non homogène, des fragments extérieurs contenaient des proportions variables de fer et de nickel allant de 94,03 à 96,31 de fer et 1,66 à 3,61 de nickel, un fragment pris à l'intérieur donna les chiffres :

Fer	95,370
Nickel	3,945
Phosphore	0,144
Silicium	traces
Soufre	traces
Carbone non dosé insoluble dans HCl	0,260

Les nodules furent analysés séparément et avaient été pour cela séparés au moyen d'un ciseau à froid et d'un marteau. Quelques-uns d'entre eux étaient réunis par des fissures remplies de matières noires, d'autres étaient entourées d'une substance noire qui formait un bourrelet entre le métal et l'ellipse. Un de ces nodules présentait la composition suivante :

Fer	66,95-67,61
Nickel	1,93- 1,77
Cobalt	traces
Phosphore	2,36- 2,30
Soufre	22,15-19,91
Magnésium	petite quantité
Carbone	1,96

Le résidu inattaquable provenant du traitement du bloc de 53 kilogrammes par l'acide chlorhydrique et qui était resté au fond du bloc a été séché et pesait environ 800 grammes. Cette poudre grossière renfermait des particules brillantes, tantôt allongées en aiguilles, tantôt nettement cristallisées en cubes. On a pu séparer ces fragments à la pince. Ils ont donné à l'analyse les chiffres suivants :

	Aiguilles	Cubes
Phosphore	26,96-25,95	26,46
Fer	71,63-72,15-73,51	72,43
Nickel	Traces	
Carbone	Traces	

Ce phosphure répondrait à la formule P^2Fe^3. Ce composé cristallisé est assez abondant dans les stries de l'alliage de fer et de nickel, tantôt aux environs de certains nodules. En plus de ce phosphure, on a constaté la présence dans les résidus lavés à l'acide fluorhydrique et à l'acide sulfurique bouillant, de cristaux hexagonaux verts caractéristiques, de siliciure de carbone. C'est la première fois que ce siliciure de carbone est rencontré dans la nature. Le carbone se trouvait sous les trois états, amorphe, graphite et diamant noir et transparent. Ce dernier se trouve entouré d'une gaine de carbone, et il se rencontre autour des nodules que renferment la météorite, nodules qui contiennent du silicium, du phosphure et surtout du soufre. M. Moissan, pour expliquer la formation de ces nodules, invoque les expériences de M. Stead, d'après lesquelles, sous du carbure de fer, la cémentite cheminerait aux environs de 700°, dans toute la masse et se rassemble en noyaux; le phosphure fournirait le même phénomène, et il en serait de même pour le sulfure de fer, d'après MM. Le Chatelier et Ziegler.

La météorite de Cañon Diablo est très fissurée, et c'est dans ces fissures remplies de carbone que se trouve le diamant. Enfin, ajoutons que le poids du carbone trouvé dans le résidu insoluble provenant de l'attaque du bloc de 53 kilogrammes qui, sec, pesait 800 gr., était de 5,04, soit 40 grammes pour tout le fragment.

— Mesure de la vitesse de propagation des tremblements de terre. Note de M. Lippmann.

— Sur l'inscription des mouvements sismiques. Note de M. Lippmann.

— Sur les graines de Névroptéridées. Note de M. Grand Eury.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Un ouvrage de M. le Dr O. Commenge, ayant pour titre : « La prostitution clandestine à Paris. »

2° Un ouvrage en deux volumes de M. Abraham, intitulé : « Recueils d'expériences élémentaires de physique. »

— M. le Gouverneur Général de l'Indo-Chine, désireux de poursuivre l'organisation de la Mission d'exploration permanente de l'Indo-Chine invite l'Académie à lui présenter, pour les fonctions d'explorateurs attachés à cette mission, deux candidats dont les études auront porté pour l'un sur la botanique, pour l'autre sur la zoologie et l'anthropologie.

— Remarques sur la loi adiabatique d'Hugoniot. Note de M. Jouguet.

— Sur l'emploi de l'hélium comme substance thermométrique, et sur sa diffusion à travers la silice. Note de MM. Adrien Jaquerod et Louis Perrot.

— Recherches sur les diélectriques solides. Note de MM. V. Crémieu et Malcles.

— Sur la conductibilité des gaz issus d'une flamme. Note de MM. Paul Langevin et Eugène Bloch.

— Sur l'absorption de l'hydrogène par le rhodium. Note de M. Quennessen.

L'expérience entreprise pour l'étude de l'absorption de l'hydrogène par le rhodium montre que ce métal n'est pas assimilable au palladium en tant qu'affinité chimique pour l'hydrogène et qu'il agit par présence, comme le ferait la mousse de platine condensant l'hydrogène et l'oxygène pour donner de l'eau. En outre, il ne semble pas que le rhodium préparé par la décomposition du sel chlorammonié ait des propriétés beaucoup plus actives que celui obtenu par la décomposition du sel chlorosodé, lorsque ce dernier a été débarrassé par lévigation du chlorure alcalin qui l'enrobe.

— Action de l'acide borique sur les peroxydes alcalins. Note de M. Jaubert.

Le peroxyde de sodium, en réagissant sur l'acide borique, donne un nouveau sel : le perborate de sodium. Ce produit semble répondre à la formule $B^4O^8Na^2$. 1 OH^2O. Redissous, il abandonne par refroidissement un autre sel $BO^3Na + 4H^2O$ qui, par simple dissolution dans l'eau froide, donne une solution ayant toutes les propriétés de l'eau oxygénée libre. Il jouit de propriétés décolorantes et microbicides.

— Sur l'acide thioformique. Note de M. Auger.

Le produit qu'avait obtenu Wœhler dans le traitement du formiate de plomb par l'hydrogène sulfuré n'était pas de l'acide thioformique mais du trithioformaldéhyde. Pour préparer l'acide thioformique on a d'abord fait réagir le sulfure de phosphore sur l'acide formique; mais il ne se produit aucune réaction, même à l'ébullition. On a dû avoir recours au métathiophosphate de sodium obtenu en fondant ensemble dans un creuset 1 molécule de P^2S^5 et 1 molécule de Na^2S. Ce sel réagit facilement sur l'acide formique, mais il est impossible d'obtenir de l'acide thioformique pur. Une seconde méthode a été employée ; elle consiste à faire réagir le sulfhydrate de sodium sur les éthers phénoliques d'acides.

$$RCO.\ OC^6H^5 + NaHS = RCOSNa^2S + C^6H^5OH.$$

En conséquence, le formiate de phényle ayant été préparé à l'état pur, on le mélange avec une solution de sulfhydrate de sulfure de sodium dans l'alcool absolu, on décompose le thioformiate par l'acide formique, et l'on obtient un liquide incristallisable qui se polymérise rapidement en perdant de l'hydrogène sulfuré. On peut conclure de ces essais que l'acide thioformique est un corps fort instable à l'état pur.

— Synthèse de l'acide β-β diméthyladipique. Note de M. Blanc.

Tiemann avait obtenu l'acide β-β diméthyladipique par oxydation des dérivés β cyclogéraniques. Or, une synthèse récente de M. A Noyes infirmait les résultats du savant allemand. Si on part de l'acide β-β diméthylglutarique pour faire la synthèse de cet acide et non de l'acide γ bromo-isocaproïque et condensé avec l'éther éthylmalonique iodé, on obtient un acide β-β diméthyladipique qui correspond exactement à celui de Tiemann. Pour faire cette synthèse on transforme l'acide β-β diméthylglutarique en lactone, puis on chauffe cette lactone avec du cyanure de potassium à 175° et on obtient un nitrile qui est converti par les moyens connus en acide β-β diméthyladipique. Il faut donc admettre que dans le mode de synthèse employé par Noyes il y a une transposition moléculaire puisque l'acide qui devrait être identique à l'acide β-β de Tiemann en diffère et fond à 102° au lieu de 87-88°.

— Sur un nouveau sucre des baies de sorbier. Note de M. Gabriel Bertrand.

Le jus de sorbier est traité comme si l'on voulait obtenir la sorbite, puis le sucre étant séparé des eaux-mères, on le transforme en sorbose au moyen de la bactérie du sorbose. Quand la transformation est complète, on filtre, défèque par le sous-acétate de plomb et l'acide sulfurique, on concentre dans le vide et met à cristalliser. On traite les cristaux par l'alcool, le sorbose se précipite tandis que la sorbiérite se dissout, on la transforme en acétal benzoïque dont on l'isole ensuite.

La sorbiérite est en prismes clinorhombiques anhydres excessivement solubles dans l'eau, tombant même en déliquescence. Ces cristaux fondent à + 75°, ils sont lévogyres en solution aqueuse à 10 °/₀ à + 20° on trouve (α) = — 3°-53.

C'est un alcool hexavalent répondant à la formule $C^6H^{14}O^6$.

— Développement de la matière organique chez les graines pendant leur maturation. Note de M. G. André.

— Recherche de l'huile de coton dans l'huile d'olive. Note de M. Milliau.

— Vu l'importance du sujet nous reproduisons intégralement ce que dit l'auteur.

« Parmi les corps gras comestibles ou industriels, l'huile d'olive, étant l'un des plus estimés, est aussi l'un de ceux qui sont l'objet des fraudes les plus fréquentes et c'est l'huile de coton qui est le plus souvent employée dans ce but.

» La recherche de cette falsification repose à la fois sur la détermination de certaines constantes physiques et chimiques, notablement différentes dans les huiles d'olive et dans celles de coton et sur certaines réactions de celles-ci, longtemps regardées comme absolument caractéristiques. Ces derniers procédés s'appuient soit sur la réduction à chaud, par l'huile de coton ou les acides gras que l'on en retire, de l'azotate d'argent en solution alcoolique, produisant ainsi un noircissement (procédés Becchi, Milliau), soit sur la coloration rouge que prend l'huile de coton avec une solution de soufre dans le sulfure de carbone (procédé Halphen).

» Nous avons remarqué que l'huile de capoc et l'huile de baobab réduisent l'azotate d'argent et donnent la réaction Halphen avec beaucoup plus d'intensité encore que l'huile de coton.

» Ces réactions sont tellement fortes que des matières grasses quelconques, séjournant dans des fûts ayant contenu ces huiles, se colorent encore assez sensiblement pour laisser soupçonner la présence d'une notable proportion d'huile de coton. L'huile de capoc étant aujourd'hui commerciale, des confusions peuvent se produire et la nécessité se fait sentir d'un procédé permettant de la différencier de l'huile de coton.

» Les acides gras, lavés et déshydratés à 105°, de l'huile de capoc et de l'huile de baobab réduisent fortement l'azotate d'argent en solution alcoolique, même en opérant à froid ; les acides gras de l'huile de coton ne donnent sensiblement cette réduction qu'à chaud (1).

» Grâce à ces caractères différents, nous avons pu établir un procédé très simple permettant de distinguer l'huile de coton de ces deux autres huiles.

» *Mode opératoire.* — On verse dans un tube à essai 5 centimètres cubes d'acides gras fondus, lavés et déshydratés, 5 centimètres cubes d'une solution d'azotate d'argent à 1 °/₀ dans l'alcool absolu, on agite vivement et l'on observe la coloration produite, sans faire intervenir la chaleur.

» Les acides gras de l'huile de capoc, mélangée dans la proportion même de 1 °/₀ et au-dessous à de l'huile d'olive ou à d'autres huiles, donnent une réduction intense (brun café) au bout de 20 minutes environ.

» Avec 0,1 °/₀ d'huile de capoc, on n'obtient plus qu'une légère réduction dans le laps de temps, plus accentuée, il est vrai, que celle obtenue dans des conditions identiques avec les acides gras de l'huile de coton pure. Ces derniers, en effet, donnent un brunissement à peine perceptible ; au bout de 24 heures, la coloration n'augmente pas.

» Les acides gras déshydratés de l'huile de coton mélangée à de l'huile d'olive dans la proportion de 10, 15, 20 °/₀, etc. ne donnent lieu dans ces conditions à aucune coloration.

» L'huile de baobab donne sensiblement les mêmes phénomènes de réduction que l'huile de capoc, mais elle offre un intérêt moins immédiat, n'étant pas encore employée dans l'industrie. Ces deux huiles ont des constantes chimiques trop différentes pour pouvoir être confondues entre elles.

» On obtient des résultats semblables en opérant directement sur les huiles de capoc et de baobab sans passer par les acides gras, mais il faut alors ajouter 5 centimètres cubes de chloroforme afin de dissoudre l'huile.

» Dans ce cas, l'huile de coton est, il est vrai, plus sensible au réactif, même à froid, quoique la coloration se produise au bout d'un temps beaucoup plus long (5 °/₀ d'huile de coton déterminant une légère réduction visible au bout de 30 minutes). On a donc intérêt à s'adresser au procédé qui repose sur la préparation préalable des acides gras.

» En chauffant quelques minutes au bain-marie, les trois huiles donnent une réaction intense.

(1) Les propriétés réductrices étant amoindries par l'effet de la chaleur, il importe d'opérer rapidement la déshydratation sur des acides gras contenant le moins d'eau possible et de ne pas dépasser la température de 105°.

» Le procédé Halphen, par le contact à froid, ne donne lieu à aucune réaction immédiate, ni avec l'huile ni avec les acides gras de l'huile de capoc comme de celle de coton et à chaud la coloration est d'un rose intense dans l'un et dans l'autre cas. On observe quelquefois, en opérant à froid, une faible teinte rose orange visible seulement au bout de 24 heures.

» La méthode que nous proposons et qui s'appuie sur la réduction à froid des sels d'argent permet donc de distinguer avec certitude l'huile de coton des huiles de capoc et de baobab. »

— L'anhydrobiose et les tropismes. Note de M. Georges Bohn.

— Sur la croissance de l'homme et sur la croissance des animaux. Note de MM. Charles Henry et Louis Bastien.

— Evolution du poids et des matières organiques de la feuille durant la nécrobiose à la lumière blanche. Note de M. L. Beulaygue.

— Sur l'hétéréogénéité du groupe des Stichodactylines. Note de M. Armand Krempf.

— Influence comparée de quelques composés organiques du phosphore sur la nutrition et le développement des animaux. Note de MM. A. Desgrez et A. Zaki.

Les combinaisons phospho-azotées étudiées, qu'elles soient naturelles ou artificielles, exercent à petites doses, sur l'organisme animal, une influence qui se manifeste par une augmentation rapide du poids et une meilleure utilisation des matières albuminoïdes.

— Sur l'inoculation du cancer. Note de M. Mayet.

— Sur le blanchiment des farines par l'électricité. Note de M. Balland.

Il résulte de cette note que le traitement des farines par l'électricité les blanchit en les vieillissant. Le pain obtenu avec ces farines est plus blanc et moins savoureux. L'action de l'électricité se porte surtout sur les matières grasses et l'acidité.

La section de mécanique présente la liste suivante de candidats, à la place devenue vacante par le décès de M. Sarrau.

En première ligne : M. Vieille. — En deuxième ligne, par ordre alphabétique : MM. Kœnigs, Lecornu. — En troisième ligne, par ordre alphabétique : MM. Brillouin, colonel Renard, Resal (Jean).

Séance du 21 novembre. — Sur les changements de dimensions et de volumes que les organes et tissus des végétaux éprouvent sous l'influence de la dessiccation. Note de M. Marcelin Berthelot.

Remarque sur la nécessité d'étudier les variations de dimensions et de volumes des organes et parties des êtres vivants, ou ayant vécu, dans les études anthropologiques et paléontologiques, par M. Marcelin Berthelot.

— Sur un théorème général concernant les surfaces algébriques de connexion linéaire supérieure à l'unité. Note de M. Emile Picard.

— Congélation de l'air soufflé aux hauts fourneaux Isabella, près Pittsbourg. Note de MM. Alfred Picard et Heurteau.

L'application d'un procédé nouveau, dû à M. Gailey et consistant à débarrasser l'air soufflé aux hauts fourneaux d'une partie de son humidité, a produit dans deux hauts fourneaux qui ont servi pour les essais une économie de coke dépassant 20 %. L'air avant d'arriver aux hauts fourneaux passe à travers des appareils frigorifiques où il abandonne son humidité sous forme d'eau congelée, sa température atteint — 10° et elle est un peu inférieure à 6° quand elle pénètre dans les machines soufflantes.

Sur la constitution de la ricinine. Note de MM. Maquenne et Philippe.

La ricinine sous l'action successive de la potasse et de l'acide chlorhydrique fumant, donne un corps qui présente les caractères d'une méthyloxypyridone $C^6H^7AzO^2$. Cette méthyloxypyridone est une base faible, elle réduit à chaud la liqueur de Fehling, mais ne réagit pas sur l'hydroxylamine ni sur la phénylhydrazine. Elle donne des produits de substitution mono di et tétrabromés, ainsi qu'un dérivé nitré à réaction très acide. Avec le perchlorure de phosphore elle donne naissance à la température de 160°C. à une dichloropyridine qui, par réduction au moyen de l'acide chlorhydrique, donne la pyridine ordinaire. Il résulte de ces faits que la méthyloxypyridone de la ricinine dérive d'une hydropyridine méthylée à l'azote d'où l'on peut admettre que la ricinine pour formule abstractive la position des chaînes latérales représentée par le schéma suivant.

```
              C = Az
              |     |
      HC —/\     C
          ||  ||
      HC —\/     C — CO²CH³
              |
           Az(CH³)
```

— Nouvelles expériences sur l'enregistrement photographique de l'action que les rayons N exercent sur une petite étincelle électrique. Note de M. Blondlot.

— M. Vieille est nommé au premier tour de scrutin membre de la section de Mécanique en remplacement de M. Sarrau décédé, par 44 suffrages, M. Kœnigs en ayant obtenu 7, M. Lecornu 4 et MM. Brillouin et le colonel Renard chacun 3.

Ainsi celui qui a gratuitement doté la France de la poudre sans fumée, qui n'a retiré qu'un prix de 12 000 francs pour une découverte qui pouvait lui valoir la fortune de Nobel, n'a pu entrer à l'Académie des Sciences sans rencontrer des opposants !

M. le Sécrétaire perpétuel signale parmi les pièces privées de la correspondance :

1° Une brochure ayant pour titre : *Premier Congrès des Jardins alpins, tenu aux Rochers de Naye, les 17-18 août 1904 ;*

2° Un ouvrage de M. Auguste Broca intitulé : *Leçons cliniques de chirurgie infantile.*

— Sur les fractions continues algébriques. Note de M. Montessus de Ballore.

— Généralisation d'un théorème de Weierstrass. Note de M. Fréchet.

— La série de Fourier et la série de Taylor sur son cercle de convergence. Note de M. P. Fatou.

— Sur la composition chimique des mélanges gazeux radioactifs qui se dégagent de l'eau de quelques sources thermales. Présence de l'hélium. Note de M. Ch. Moureu.

M. Moureu qui, dans des recherches antérieures, avait reconnu la présence de l'argon dans les gaz provenant d'un certain nombre d'eaux minérales. Il continue ses travaux et a constaté que les eaux de Bagadstein, de Plombières, de Bains-les-Bains, de Luxeuil, de Vichy, de Néris, de Salins-Moutiers (Savoie), d'Eaux-Bonnes, contenaient de l'argon, de l'hélium et que ces eaux étaient radioactives. Mais il ne semble pas y avoir de relations entre la radioactivité et la proportion d'argon et d'hélium contenue dans ces eaux.

— Influence de la nature de l'anode sur l'oxydation électrolytique du ferrocyanure de potassium. Note de MM. André Brochet et Joseph Petit.

Les métaux ont une action très variable lorsqu'on les utilise comme anode dans l'électrolyse du ferrocyanure de potassium.

— Sur la complexité des sulfates dissous. Note de M. Albert Colson.

En résumé, les sulfates des métaux bivalents, en solution aqueuse, sont formés par la réunion de 2 molécules, dont un mode d'assemblage peut être représenté par la formule :

$$HSO^4 - M - O - M - SO^4H,$$

— Influences activantes et paralysantes de certains corps dans la production de la rouille. Note de M. L. Lindet.

Certains métaux, tels que le cuivre, placés sous l'eau constamment aérée en présence du fer, activent l'oxydation de ce dernier et d'autres plus nombreux, l'étain, le plomb, le zinc, le manganèse, l'aluminium, le magnésium la retardent à la façon des carbonates alcalins ou de l'ammoniaque. L'arsenic et surtout l'acide arsénique, les arséniates et les arsénites ont une action paralysante. Les sels solubles, chlorures de potassium, d'ammonium et de sodium, les sulfates correspondants activent l'oxydation. Il en est de même du sucre, du phénol, de la résorcine, etc., tandis que l'alcool, le salicylate de méthyle, etc. la retardent. L'alcool dénaturé renferme des composés tels que méthylène régie, alcool méthylique impur mélangés d'acétone et d'acétate de méthyle. Celui qui est réservé à l'automobilisme contient, en outre, 50 °/₀ de benzine légère. Or, parmi ces corps, la benzine est celui qui présente la plus grande activité dans la production de la rouille.

— Sur l'épuration des liqueurs de vanadate de soude ; observations relatives aux procédés de double décomposition pour la séparation industrielle des métaux. Note de M. Herrenschmidt.

L'auteur ajoute de l'acide vanadique à une solution de vanadate et de silicate de soude non concentré pour précipiter la silice. Dans la liqueur étendue de ces sels si on ajoute un acide quelconque autre que l'acide vanadique, il n'y a pas précipitation aussi longtemps que la liqueur n'est pas concentrée. L'introduction dans l'industrie du procédé qui consiste à précipiter un métal par un autre ou par un métal contenu dans la liqueur est très recommandable.

— Action de l'iode et l'oxyde jaune de mercure sur les acides à fonction éthylénique. Séparation des isomères. Note de M. Bougault.

Si l'on fait réagir l'acide hypoiodeux naissant sur les dérivés à liaison éthylénique, on obtient des résultats fort différents suivant la position de cette liaison. Si elle se trouve en $\alpha\beta$, il n'y a aucune réaction ; si elle présente la forme

$$R - C \begin{cases} CH^2 \\ CO^2H \end{cases}$$

qui se rattache à la précédente, il n'y a encore aucune réaction. Quand la liaison est en $\beta\gamma$, il y a fixation d'acide hypoiodeux ; les acides autres que le $\gamma\delta$ fixent aussi cet acide. Dans les cas des acides $\beta\gamma$, il se forme des lactones iodées insolubles qui permettent de séparer ces acides de leurs isomères $\alpha\beta$.

— Recherches sur l'action des acides bromhydrique et chlorhydrique sur la triacétine. Obtention de quelques nouveaux dérivés. Note de M. R. de la Aceña.

Dans cette note, l'auteur décrit un certain nombre de dérivés bromés, chlorés et iodés des acétones obtenus par l'action de l'acide bromhydrique ou chlorhydrique sur la triacétine ou en chlorurant l'alcool allylique, puis en l'éthérifiant par l'anhydride acétique, etc.

— Hydrogénation des cétones aromatiques par le nickel réduit. Nouvelle méthode de synthèse des carbures aromatiques. Note de M. G. Darzens.

L'hydrogénation des cétones aromatiques par le nickel réduit produit non pas seulement des dérivés plus ou moins hydrogénés, mais encore caractérisés par la nature de la réaction chimique effectuée. En effet, si on emploie un catalyseur réduit à haute température, 300°, la réaction s'arrête aux termes de l'équation :

$$C^6H^5 - CO - R + 2H^2 = C^6H^5 - CH^2 - R + H^2O.$$

Si on a recours à un catalyseur plus actif préparé à basse température, on obtient le composé hexahydrogéné. En outre, il est à remarquer que ce mode d'hydrogénation par le nickel réduit ne provoque pas des transpositions moléculaires, comme cela se produit avec la méthode du chlorure d'aluminium et il est à remarquer que cette dernière conduit surtout aux dérivés méta, tandis que l'autre donne principalement les isomères para.

— Action des bases pyridiques et quinoléiques sur les éthers bromo et dibromosucciniques. Note de M. Louis DUBREUIL.

La pyridine, la quinoléine et la quinaldine agissent sur les éthers bromo et dibromosucciniques en leur enlevant de l'acide bromhydrique et en provoquant la formation d'éthers non saturés, éthers fumarique, bromomaléique et acétylènedicarbonique suivant le cas ; de plus, la quinoléine et la quinaldine passent à l'état de bromhydrates basiques.

— La théorie des matières colorantes. Note de M. Jules SCHMIDLIN.

On peut énoncer la formation de matières colorantes de la façon suivante : « Une matière colorante est caractérisée par une molécule renfermant un groupe fort exothermique (auxochrome), lequel provoque, par un arrangement spécial sur un autre point de la molécule, la formation d'un groupe endothermique (chromophore), lequel renferme des doubles liaisons aliphatiques permettant à une partie de la molécule de vibrer en se servant des ondes lumineuses de même période comme moteurs.

— Sur la tréhalase ; sa présence générale dans les champignons. Note de M. Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY.

— Sur la mesure et sur les lois des variations de l'énergie disponible à l'ergographe suivant la fréquence des contractions et le poids soulevé. Note de M. Ch. HENRY et Mlle J. JOTEYKO.

— Sur la loi de variation de poids du *Penicillum glaucum*. Note de Mlle STEFANOWSKA.

— Transformation du nouvel appareil secréteur des conifères. Note de M. G. CHAUVEAUD.

— Sur la végétation dans des atmosphères riches en acide carbonique. Note de M. E. DEMOUSSY.

— Sur la production expérimentale de Radis à réserves amylacées. Note de M. Marin MOLLIARD.

— Le *Solanum Commersoni* Dunal et ses variations dans leurs rapports avec l'origine de la pomme de terre cultivée. Note de M. Edouard HECKEL.

— Théorie nouvelle du phototropisme. Note de M. G. BOHN.

— Sur l'existence dans le Salz Kammergüt, de quatre nappes de charriages superposées. Note de MM. Emile HAUG et Maurice LUGEON.

— Sur les Préalpes subbétiques au sud du Guadalquivir. Note de M. Robert DOUVILLÉ.

— Tension de l'acide carbonique dans la mer et influence réciproque de l'acide carbonique de la mer et de celui de l'atmosphère. Note de M. August KROGH.

Il résulte des observations consignées dans cette note que la teneur centésimale de l'atmosphère en acide carbonique est actuellement en hausse et que la mer réagit contre cette hausse en absorbant le gaz.

— Mesure de la sensibilité gustative chez l'homme et chez la femme. Note de M. VASCHIDE.

— Elimination du soufre et du phosphore, déminéralisation de l'organisme et grandeur de la molécule élaborée moyenne dans les dermatoses. Note de MM. DESGREZ et J. AYRIGNAC.

— Sur les rapports du Surra et de la Mbori. Note de MM. VALLÉE et PANISSET.

Les animaux vaccinés contre le Surra sont réfractaires au Mbori.

— Observations de M. Laveran au sujet de la note précédente de MM. VALLÉE et PANISSET.

— M. BREYDEL adresse une note sur *Les dangers pour l'aérostation de l'électricité atmosphérique et les moyens d'y remédier.*

— M. A. GINARD adresse une note ayant pour titre : *De la stabilité de route des carènes de dirigeables.*

— M. VIVIER signale un cas de foudre globulaire observé à la Rochelle, le 12 septembre 1904.

— La section de Médecine et de Chirurgie présente la liste suivante de candidats, à la place devenue vacante par le décès de M. MAREY.

En première ligne : M. DASTRE. En deuxième ligne : M. GLEY. En troisième ligne : M. MARAGE.

Séance du 28 novembre. M. LE MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE ET DES BEAUX-ARTS adresse une ampliation du décret par lequel M. le Président de la République approuve l'élection que l'Académie a faite de M. Vieille pour remplir, dans la section de mécanique, la place laissée vacante par le décès de M. Sarrau.

— M. G. DARBOUX fait hommage à l'Académie d'une *Etude sur le développement des méthodes géométriques*, lue, le 24 septembre 1904, au Congrès des arts et des sciences, à Saint-Louis.

— Sur la possibilité des réactions chimiques. Note de M. DE FORCRAND.

En pratique, la règle thermodynamique indiquée par l'inégalité $q\text{-}q' > 0$ ne peut être d'aucune utilité, ni dans le cas général, ni dans le cas particulier des réactions chimiques. Et c'est pourquoi la règle thermochimique : $q > 0$ reste seul critérium de possibilité de réactions chimiques.

— Sur la prévision des réactions chimiques. Note de M. DE FORCRAND.

En résumé, toute prévision est impossible dans le cas général, mais nous avons deux principes ou règles de prévision, l'un rigoureux, l'autre approché, pour les réactions chimiques. Le principe rigoureux (maximum de chaleur transformable) ne peut nous être d'aucune utilité pratique, attendu que, si nous savons mesurer q_1 et q, il nous est à peu près impossible d'évaluer les deux autres $q'_1\text{-}q'$, qui n'interviennent d'ailleurs que par leur différence et dont la différence paraît négligeable dans presque tous les cas.

Le principe du travail maximum, qui en est une simplification, doit donc toujours être considéré comme le seul fil conducteur que nous possédions actuellement. (Nous ne ferons qu'une seule remarque, c'est que l'on n'explique pas par le principe du travail maximum, pourquoi, dans une solution où l'on y met deux sels en présence, solubles et susceptibles de produire des sels solubles en réagissant l'un sur l'autre, il y a production de quatre sels ?)

— M. DASTRE est élu membre de la section de médecine et chirurgie en remplacement de M. Marey, décédé.

Les suffrages se sont répartis ainsi : M. DASTRE, 34 suffrages ; M. GLEY, 2 ; M. MARAGE, 1 ; et un bulletin blanc.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Un ouvrage de M. F. Picaret, intitulé : *Esquisse d'une histoire générale et comparée des philosophies médiévales ;*

2° Tome I du *Cours de chimie à l'usage des étudiants du P. C. N.*, de M. de Forcrand ;

3° Un ouvrage de M. le Dr H. Guilleminot, ayant pour titre : *Electricité médicale ;*

4° Un ouvrage de M. R. Baire, ayant pour titre : *Leçons sur les fonctions discontinues ;*

5° Un ouvrage de M. H. Pécheux, ayant pour titre : *Traité théorique et pratique d'électricité*, avec notes additionnelles de M. J. Blondin et E. Néculcéa.

— Les Léonides, en 1904. Note de M. Lucien Libert.

— Sur les singularités des fonctions analytiques uniformes. Note de M. D. Pompeiu.

— Sur une nouvelle catégorie d'ions. Note de M. G. Moreau.

— Sur la genèse de la radioactivité temporaire. Note de MM. Ed. Sarasin, Th. Tommasina et F.-J. Micheli.

Les résultats consignés dans cette note conduisent à admettre qu'une relation intime semble exister entre l'ionisation et la genèse de la radioactivité temporaire. Ces deux phénomènes peuvent donc être considérés comme réversibles, c'est-à-dire que la radioactivité des corps semble due à l'absorption ou à la simple adhérence initiale d'une émanation qui se forme pendant l'ionisation des gaz et peut-être la constitue et que la radioactivité consiste dans la perte par rayonnement de cette émanation adhérente aux corps radioactifs, émanation émise continuellement par ces corps radioactifs et qui provoque, à son tour, l'ionisation des gaz.

— La stéréoscopie sans stéréoscope. Note de M Berthier.

— Sur l'état de la matière colloïdale Note de M. G. E. Malfitano.

La matière colloïdale doit être considérée comme constituant un système formé d'un électrolyte dissocié en ions et de molécules insolubles, groupées autour de ces ions.

— Influence exercée par la dessiccation du vent sur la marche des hauts-fourneaux. Note de M. A. Lodin.

Il résulte de cette note qu'il suffirait de porter le vent à 500°C. ou un peu au-dessus, au lieu de le dessécher pour obtenir un résultat équivalent à celui auquel serait arrivé M. Gailey par dessiccation de l'air. En Europe, où le vent est porté normalement à des températures comprises entre 700 et 800° et où les quantités absolues de chaleur utilisées dans l'ouvrage du haut-fourneau, sont, en général beaucoup plus considérable qu'aux Isabella Furnaces, l'économie relative que l'on réaliserait sur la consommation de coke par tonne de fonte serait sans doute trop faible pour justifier l'installation d'appareils coûteux en vue d'assurer la dessiccation du vent.

— Sur l'emploi de l'air sec dans les hauts-fourneaux. Note de M. Henri Le Chatelier.

L'économie de 20 °/0 dans la consommation du coke par l'emploi de l'air desséché paraît exagérée ; car dans les expériences qui ont été faites la quantité de vapeur d'eau condensée dans la chambre de réfrigération représente une dizaine de grammes par mètre cube d'air. L'économie résultante peut-être au maximum de 5 °/0, soit le quart du chiffre annoncé. Toutefois en admettant que l'économie annoncée soit exacte, elle ne paraît pas due à la cause qui lui est attribuée. Si l'emploi de l'air sec donne une fonte plus pure et moins sulfureuse, il sera possible de marcher à une allure plus froide et sans tomber au-dessous de la qualité voulue. L'humidité de l'air semble jouer un rôle dans la désulfuration plus ou moins complète du métal, car en faisant passer sur du sulfure de calcium chauffé à 600° de l'oxyde de carbone sec, puis humide et enfin mélangé de 10 °/0 d'hydrogène, dans le premier cas, une lame d'argent et une solution de nitrate d'argent ne furent pas noircis par les gaz après passage sur le sulfure tandis que dans les deux derniers, surtout avec l'hydrogène, il se forma du sulfure d'argent. Ces faits semblent donc autoriser à penser que les faits annoncés par M. Gailey sont bien exacts, mais qu'ils tiennent à une cause tout autre que celle qui leur avait été attribués.

— Sur l'essence de bois de *Thuya articulata* d'Algérie Note de M. Grimal.

Cette essence contient du carvacrol, de la thymohydroquinone, et de la thymoquinone.

— Formation et distribution de l'huile essentielle dans une plante annuelle. Note de MM. Eug. Charabot et G. Laloue.

Avant l'apparition d'influorescence, l'huile essentielle a pris naissance dans les organes verts chez les plantes annuelles telles que le basilic dont l'essence est distribuée dans tous les organes aériens. Puis à un gain d'huile essentielle réalisée par l'inflorescence correspond une perte subie par les organes verts et inversement.

Virescences et proliférations florales produites par des parasites agissant à distance. Note de M. Marin Molliard.

— Le *xylotrechus quadrupes* et ses ravages sur les caféiers du Tonkin. Note de M. Boutan.

— De l'individualité de la particule complexe. Note de M. Wallerant.

— Sur les lacs du Grimsel et du massif de Saint-Gothard. Note de M. André Delebecque.

— Degré de concentration saline du milieu vital de l'Anguille dans l'eau de mer et dans l'eau douce et après son passage expérimental de la première dans la seconde. Note de M. René Quinton.

— L'élimination de l'urée chez les sujets sains. Note de MM. H. Labbé et E. Morchoisne.

Urée moyenne formée °/0 d'albumine animale	30,99
Urée moyenne formée °/0 d'albumine végétale	23,16
Urée moyenne d'un régime mixte théorique	27,08
Urée déterminée expérimentalement	27,08

L'origine de l'urée humaine est donc surtout alimentaire.

— Contribution à l'étude de la dyscrasie acide. Note de MM. A. Desgrez et J. Adler.

La dyscrasie artificielle produite par action prolongée de l'acide chlorhydrique injectée sous la peau du cobaye entraîne une diminution de l'élaboration azotée atteignant 20 °/0 environ de sa valeur normale.

— Sur le blanchiment des farines (Réclamation de priorité). Note de M. E. Fleurent.

— M. le Dr Cuguillère adresse un mémoire sur le « Traitement de la tuberculose bovine par le sérum ».

Séance du 5 décembre. — Sur la formule générale donnant le nombre des intégrales doubles de seconde espèce dans la théorie des surfaces algébriques. Note de M. Emile Picard.

— Les roches à nèpheline de Tahiti. Note de M. A. Lacroix.

— Sur les équations différentielles du type parabolique. Note de M. Vito Volterra.

— M. H. Poincaré présente à l'académie au nom de Mme Veuve Cornu la collection complète des Mémoires de M. A. Cornu.

— M. le ministre de la Guerre invite l'Académie à lui désigner deux de ses membres pour faire partie du Conseil de perfectionnement de l'Ecole polytechnique.

— M. le secrétaire perpétuel signale un volume ayant pour titre : « Mollusques tertiaires du Portugal », par F. A. Pareira da Casta.

— Observation des Perseides en 1904 et détermination des hauteurs au-dessus du sol. Note de MM. V. Fournier, A. Chaudot et G. Fournier.

— Sur les groupes d'ordre p^m (p premier $m > 4$) dont tous les diviseurs d'ordre p^{m-2} sont abéliens. Note de M. Potron.

— Critérium des navires à grande vitesse. Note de M. le vice amiral Fournier.

— Sur la Téléostéréoscopie. Note de M. Paul Helbronner.

— Recherches sur les diélectriques solides. Note de MM. V. Crémieu et L. Malclés.

Il semble établi d'après cette note que la diminution de l'influence électrique, au travers des diélectriques solides est due à l'apparition au sein de ces diélectriques d'une charge réactive.

— Expériences permettant de déceler les rayons N. Note de M. H. Bordier.

— Sur la composition des granules colloïdaux. Note de MM. Victor Henri et André Mayer.

Les granules de ferrocyanure de cuivre peuvent être considérés comme formés par du ferrocyanure de cuivre qui a absorbé une certaine quantité de ferrocyanure de potassium, il en absorbe d'autant plus que le liquide intergranulaire est plus concentré en ferrocyanure de potassium.

— Action du chlorure de méthylène et du chlorure d'aluminium sur le toluène. Note de M. James Lavaux.

1° Pour de faibles quantités de chlorure d'aluminium, mises en jeu il y a, dans les produits formés, beaucoup de ditolylméthane et peu de carbures anthracéniques.

2° La formation des carbures anthracéniques se fait aux dépens du ditolylméthane déjà formé et non point parallèlement à sa production. La réaction se fait en plusieurs phases, l'action d'une première molécule de chlorure de méthylène donne le ditolylméthane, qu'une seconde transforme en hydrure de diméthylanthracène. Ce corps n'apparaît point. il agit, d'après Friedel et Crafts, sur une troisième molécule de chlorure de méthylène qu'il réduit à l'état de chlorure de méthyle en fournissant lui-même l'anthracène correspondant, tandis que le chlorure de méthyle donne naissance au xylène.

— Sur la rétrogradation de quelques amines secondaires cycliques. Note de M. P. Lemoult.

Les amines examinées

$$R - Az\begin{cases} H \\ R \end{cases}$$

donnent avec le pentachlorure et le trichlorure de phosphore des produits volatils parmi lesquels on trouve les corps R'Cl ; il y a donc rétrogradation de l'amine secondaire en aniline, dont la destinée très nette, dans le cas du pentachlorure et de la monométhylaniline, est jusqu'à maintenant plus obscure pour les autres cas.

— Sur les combinaisons organiques des métaux dans les plantes. Note de MM. Schlagdenhauffen et Reeb.

Les extraits pétroléiques des céréales renferment de l'acide phosphorique libre, des phosphates de sodium ou de potassium, de chaux, de fer et de manganèse, dont on peut déterminer la présence dans le produit de l'incinération.

— Sur la synthèse et la nature chimique de la sorbiérite. Note de M. Gabriel Bertrand.

Par hydrogénation de la sorbose on obtient deux héxites stéreo-isomères, la *d*-sorbite et une autre idite. Cette dernière est la *d* idite et est identique à la sorbiérite. Ce sucre dont la présence a été constatée dans les baies du sorbier est donc le premier exemple d'un sucre obtenu par synthèse, qui ait été retrouvé dans le règne végétal.

— Diffusion des liquides ; son rôle biologique Note de M. Stéphane Leduc.

L'auteur est parvenu à produire toutes les figures de la karyokinèse au moyen d'une goutte pigmentée et deux de gouttes hypertoniques ou hypotoniques. On voit se succéder, dans le même ordre chronologique que dans une cellule vivante, les figures et les mouvements de la division karyokinétiques.

— Recherches sur la germination des spores chez quelques levures. Note de M. A. Guillermond.

— Sur les modifications anatomiques qui se produisent au cours de l'évolution de certains rhizomes. Note de André Dauphiné.

— La biospéléologie. Note de M. Armand Viré.

— Communication osmotique, chez le Poisson sélacien marin, entre le milieu vital et le milieu extérieur. Note de M. René Quinton.

— Le *Lernœenicus Sprattœ*, parasite de la Sardine en Vendée. Note de M. Marcel Baudouin.

— Action du permanganate de calcium sur les alcaloïdes et en particulier sur la strychnine. Note de M. G. Baudran.

Les sels de strychnine, chlorhydrate et sulfate, traités par le permanganate de calcium donnent à une température de 37°, au bout de quelques jours, un corps qui semble posséder les propriétés de la laccase

et annihile les effets de la toxicité de la strychine. Avec l'aconitine, on obtient des résultats identiques, mais avec la morphine l'expérimentation physiologique n'a rien donné.

— Valeur nutritive du lait de vache stérilisé à 108° pour l'allaitement artificiel. Note de M. Variot. Les altérations que subit le lait à cette température n'influent pas de façon sensible sur son assimilabité. (Alors nous demandons que l'on ne se donne plus la peine de rechercher les fraudes du lait puisque ce produit peut subir toutes les altérations possibles sans que ses propriétés nutritives soient modifiées.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 5 octobre 1904.

Gommes solubles et insolubles, leur décoloration :

A. Stœcklin. — Dissolution de la gomme dans l'eau acidulée (HCl) et traitement par un courant de chlore. — Pli cacheté N° 751, du 24 octobre 1894, renvoyé à l'examen de M. Ferdinand Scheurer.

E. Guérin. — Les gommes solubles sont traitées par le chlore gazeux, on neutralise ensuite l'acide HCl formé.

Les gommes insolubles sont mises à l'état de mucilage et traitées de même, mais, avec l'aide de la chaleur, la décoloration et la dissolution sont simultanées. — Pli cacheté N° 763, du 12 février 1894, renvoyé à l'examen de M. Ferdinand Scheurer.

Dérivés diazoïques de l'acide gallique et du tannin. Ch. Gassmann et Dr G. Weiss. — L'auteur décrit un nouveau mode de formation. — Pli cacheté N° 759, du 6 décembre 1893, renvoyé à l'examen de MM. Georges Forel et J.-R. Geigy.

Enlevages colorés sur rouge de paranitraniline au moyen de l'hydrosulfite formaldéhyde (hydraldite). Kurz. — Pli cacheté N° 1441, du 13 janvier 1904 :

Chromate de plomb enlevage sur rouge de paranitraniline :

I. Impression d'une couleur à la gomme, hydraldite et nitrate de plomb, vap., passage CaO, chromage.

II. Couleur à l'albumine, hydraldite et chromate de plomb.

III. *Rose à l'albumine.* — Rose F (Thann Mulh.), albumine et hydraldite, vap., laver.

L'outremer, et presque toutes les autres laques, sont détériorés par l'hydraldite.

IV. *Enlevages (couleurs basiques) sur rouge de paranitraniline.* On imprime sur rouge fini, les couleurs à la gomme, hydraldite et matières colorantes suivantes :

Bleu méthylène N, Auramine O, Rhodamine 6 G.

Ces couleurs sont imprimées sur rouge de para — préparé en tannin, — passage final en émétique. Ou bien on les imprime sur tannate d'antimoine.

On peut également — et c'est la méthode la plus expéditive — les imprimer sur rouge de para, vaporiser et passer en émétique.

Renvoyé à l'examen de M. Henri Schmid.

Fébrifuge nouveau, la diacéthyldiphényléthylidènediamine. Gassmann. — Pli cacheté N° 758, du 4 décembre 1893, renvoyé à l'examen de M. Nœlting.

Matières colorantes de la famille des oxazines. E. Nœlting. — Pli cacheté N° 742, du 28 août 1893, renvoyé à l'examen de M. Vaucher et de la Harpe.

Procédé pour la préparation d'une matière première colorante. Jean Walter. — Pli cacheté N° 746, du 10 octobre 1893, renvoyé à l'examen de M. Nœlting.

Séance du 9 novembre 1904.

Action de l'aldéhyde formique et du bisulfite de soude sur les diamines. — Le pli cacheté N° 1004, déposé à la Société industrielle de Mulhouse, le 25 novembre 1897, par M Prud'homme, est une nouvelle application de la méthode qui lui avait donné de nouveaux colorants acides, par l'action simultanée de l'acide sulfureux et de l'aldéhyde formique (1). Le même traitement fournit avec les diamines, benzidine, tolidine, azoxyaniline, etc., de nouvelles bases, dont seul l'un des AzH^2 est transformé en $AzH.CH^2SO^3H$. Diazotées et copulées, ces bases donnent de nouveaux colorants, teignant directement le coton en bain alcalin et la laine et la soie en bain acide.

Une série d'échantillons de laine et de soie, teints avec les colorants provenant de la métaazoxytoluidine, est soumise, par M. Prud'homme, au comité de chimie.

Le comité remet ce pli à l'examen de M. de la Harpe.

Plissés par impression de soude caustique sur tissus de coton légers. — On peut incorporer à la soude des colorants susceptibles de se fixer dans ces conditions. — Pli cacheté N° 745, du 5 octobre 1893. — M. Jacquet, ayant constaté une antériorité à son procédé, demande, par lettre, le dépôt de son pli aux archives. — Adopté.

Enlevages colorés sur couleurs azoïques au moyen de l'hydrosulfite Z ou NF de Hœchst. — Pli cacheté N° 1417, du 31 août 1903, de MM. Frères Kœchlin. — Les couleurs au tanin et matières colorantes basiques, additionnées d'hydrosulfite, ne se conservent pas très bien et ont une tendance à mousser. —

(1) *Bulletin de la Société Industrielle*, **1900**, p 158.

Pour éviter ces inconvénients, les auteurs préparent en tanin (fixé ou non en émétique) le tissu teint en couleur azoïque ou tout autre colorant apte à l'enlevage.

Ce pli est renvoyé à l'examen de M. Henri Schmid.

Fixation des colorants directs en impression. — Pli N° 1067 du 19 novembre 1898. — M. Paul Wilhelm a constaté qu'un vaporisage très humide fixe beaucoup mieux les colorants directs sur la fibre du coton, que ne le fait la vapeur ordinaire du grand appareil continu de vaporisage Mather et Platt.

Il en a conclu que la fixation de ces colorants demande une certaine quantité d'eau que l'on pourrait amasser sur le tissu en chargeant la couleur d'un corps hygrométrique, par exemple de glycérine.

Des échantillons exécutés de cette façon et joints au pli cacheté, montrent que dans ces conditions on fixe la matière colorante incomparablement mieux.

Le comité charge M. Grosheintz de l'examen de ce pli.

Enlevages colorés sur fonds rouge, grenat, bistre azoïques au moyen de l'hydrosulfite formaldéhyde. Soc. Em. Zundel, à Moscou. — Pli N° 1421, du 29 septembre 1903. — Pour obtenir une bonne dissolution de la matière colorante dans les couleurs enlevage, les auteurs y ajoutent du phénol; ils emploient les colorants dont les leucobases ne sont pas décomposées par les réductions énergiques. On vaporise 4 minutes au Mather et Platt.

Certaines oxazines peu solubles, dissoutes dans le phénol, donnent une bonne fixation sans mordant ni tanin.

Demi-enlevage sur bistre de chrysoïdine, par addition de soude ou d'un alcali quelconque au rongeant blanc.

Un grenat azoïque plus régulier que le grenat d'α-naphtylamine est fourni par copulation du diazoamidotoluène avec le β-naphtol; cependant, pour obtenir du blanc, il faut additionner la couleur de certains corps gras.

Pli N° 1437, du 2 janvier 1904. — Avantage de la réaction de l'hydrosulfite formaldéhyde en milieu acide. Vaporisage en vapeur chargée d'acide acétique, ou bien, introduction dans les couleurs d'un sel à acidité faible. Essai du chlorure d'aluminium, du bisulfite de soude (1 %), bons résultats pour l'obtention du blanc.

Enlevages colorés sur bistre complexe (Henri Schmid). — Il faut, pour réussir cet article dont le fond est composé d'un mélange de noir d'aniline et de rouge de para, additionner les couleurs d'acétate de soude ou de carbonate de chaux. L'application de la réserve à l'acétate de soude seul permet la réalisation d'enlevages rouges d'une vivacité remarquable.

Enlevages sur quelques azoïques nouveaux. — Remplacement dans le bistre de chrysoïdine de la paranitraline diazotée pour les diazo d'autres bases (amidodiphénylamine et ortho-nitrotoluidine, benzidine ou diamidine et α-naphtylamine).

Le grenat α-naphtylamine ne se ronge pas, tandis que le grenat nitro-α-naphtylamine se ronge facilement.

Rongeant alcalin à l'hydrosulfite de soude. — Ce corps à l'état solide, additionné d'un excès de soude, acquiert une stabilité remarquable. Imprimé avec un excès d'alcali il est doué d'une puissance d'enlevage supérieure à celle de l'hydrosulfite formaldéhyde. Il produit un beau blanc sur une série d'azoïques mais non sur le rouge de paranitraniline.

En incorporant de l'indanthrène dans ce rongeant, on produit un enlevage bleu.

Le rongeant alcalin peut être employé avec avantage pour enlevages blancs et rouges sur fond bistre. Remonter le rouge β-naphtylamine en bleu ou brun direct, ronger le colorant direct à l'hydrosulfite formaldéhyde et le mélange des colorants par le rongeant alcalin.

Suivent des observations sur le vaporisage et le finissage des articles.

M. Henri Schmid est chargé de l'examen de ces deux plis.

Constitution de l'hydrosulfite formaldéhyde. — MM. Lucien Baumann, G. Thesmar et Jos. Frossard adressent à la Société industrielle un travail théorique sur cette question et dont voici les points principaux :

Constitution chimique de l'hydrosulfite de soude formaldéhyde. — Communication de MM. Luc. Baumann, G. Thesmar et Jos. Frossard. — L'hydrosulfite de soude $Na^2S^2O^4 + 2\,H^2O$, obtenu par précipitation de sa solution aqueuse par le sel marin, réagit avec la formaldéhyde. Il se forme un mélange équimoléculaire de bisulfite de soude formaldéhyde et de bihydrosulfite de soude formaldéhyde, conformément à la formule :

$$[Na^2S^2O^4 + 2\,H^2O] + 2\,CH^2O + 2\,H^2O = [NaHSO^2 + CH^2O + 2\,H^2O] + [NaASO^3 + CH^2O + H^2O].$$

Ces deux combinaisons ont été séparées du mélange par des cristallisations et des précipitations fractionnées ; elles ont été isolées à l'état de pureté et identifiées par analyse.

La composition du bihydrosulfite de soude formaldéhyde pur correspond à la formule $NaHSO^2 + CH^2O + 2H^2O$. Il se sépare de sa solution aqueuse en gros cristaux clinorhombiques.

L'hydrosulfite de soude formaldéhyde mentionné dans nos plis, de même que l'hydrosulfite NF et l'hydraldite du commerce, ne sont donc pas des corps uniques, mais des mélanges de deux composés dont l'un seulement exerce une action réductrice dans les enlevages sur couleurs azoïques. La teneur en chacun des deux composants varie d'un produit à l'autre, mais c'est généralement le bisulfite formaldéhyde qui prédomine. On peut facilement, par des analyses volumétriques faites à l'oxyde de cuivre ammoniacal et à l'iode, déterminer la proportion de chacune des deux combinaisons formaldéhydiques.

Il résulte de la formule établie pour le bihydrosulfite de soude formaldéhyde, que la formule $H^2S^2O^4$, préconisée par M. Bernthsen pour l'acide hydrosulfureux, ne saurait être maintenue. Les sels $Na^2S^2O^4 + 2H^2O$, etc., analysés par ce savant ne sont pas des hydrosulfites purs, mais doivent être considérés,

ainsi que l'indique déjà avec beaucoup de perspicacité Paul Schutzenberger, comme des composés ou sels doubles de bisulfites et de bihydrosulfites.

En conformité avec les vues de Schutzenberger, la composition de l'acide hydrosulfureux et des hydrosulfites purs se déduit indubitablement de la formule H^2SO^2, constitution établie et défendue à plusieurs reprises par le savant français.

Le comité vote l'impression de cet important travail et décide, en raison de son actualité et pour prendre date, que l'extrait suivant sera publié dans le numéro du 10 novembre du journal l'*Express* de Mulhouse :

« A la séance du mercredi 9 novembre du comité de chimie, il a été lu un travail important des chimistes de la maison Zundel de Moscou, MM Baumann, Thesmar et Frossard, concernant la constitution de l'hydrosulfite formaldéhyde. Cette combinaison par des cristallisations fractionnées se laisse scinder en deux produits différents ; le premier à la formule $NaHSO^2 + CH^2O + 2H^2O$, le second est la combinaison bisulfitique de la formaldéhyde $NaHSO^3 + CH^2O + H^2O$ ».

Teinture de l'acier poli. — M. Stœcklin communique au sujet de son pli cacheté N° 775 du 12 mai 1894 des explications, d'où il résulte que la teinture des ressorts de montre avait à cette époque un certain intérêt. Les objets en acier poli subissaient un dégraissage, puis un galvanisage en cuivre et une teinture en sulfure alcalin très étendu. On obtient ainsi, en réglant la durée de l'immersion, successivement les couleurs suivantes : Cuivre rosé, rouge violacé, rose franc, rouge franc, pourpre, rouge violacé, violet franc, bleu violacé, bleu blanc, bleu verdâtre, vert, vert jaunâtre, jaune.

Le comité n'ayant trouvé, parmi ses membres, personne que cette question intéressât, décide de publier ce pli et la lettre explicative de M. Stœcklin au Bulletin, à titre documentaire, et sous la responsabilité de son auteur.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Seance du 14 octobre 1904.

Méthode pour différencier les diverses matières amylacées par les vapeurs d'iode. — M. André Dubosc fait une communication très intéressante à ce sujet comme suite d'une demande faite il y a quelque temps à la boîte aux lettres. La méthode de laquelle parle notre collègue a été indiquée par Bleicher qui fut professeur à l'ancienne faculté de Strasbourg, elle consiste à placer sur une plaque de verre les échantillons d'amidon ou de fécule à identifier, à y ajouter quelques paillettes d'iode qu'on met dans un verre de montre et à couvrir le tout avec une cloche. Après 24 heures d'exposition on observe une coloration très nette et très distincte des divers produits soumis à l'analyse.

L'amidon de maïs devient violet noir.

L'amidon de blé devient gris tourterelle.

La fécule devient d'un gris tirant sur le jaune, elle est d'autant plus jaune qu'elle contient plus de corps étrangers à la fécule.

Le sagou devient café au lait.

M. Dubosc présente au Comité des échantillons de diverses matières amylacées soumises, comme indiqué, aux vapeurs d'iode qui se distinguent entre eux d'une façon très nette et très précise. La méthode Bleicher, peu connue est d'un très grand intérêt, elle peut rendre d'énormes services pour l'identification des amidons et des fécules et le Comité remercie notre collègue de lui avoir communiqué cette intéressante réaction qui paraît avoir été oubliée.

Note sur le noir d'aniline. — M. le Président lit un travail, très complet et excessivement intéressant, sur le noir d'aniline par oxydation envoyé par M. Græbling. Ce travail a été remis à l'examen de M. Picquet, qui fait partie de la Commission traitant cette question.

A propos des travaux de cette Commission M. Picquet fait part au Comité qu'ils sont forcément très lents vu les traductions à faire, il dit en outre qu'il a l'intention de traduire complètement l'ouvrage sur le noir d'aniline de Nœlting et Lehne, parce qu'il n'est pas facile de donner un aperçu réel par des extraits. Le Comité approuve l'intention de M. Picquet.

Dissolution des savons calcaires par du citrate d'ammoniaque. — M. Justin Mueller entretient le Comité d'études sur la correction des eaux calcaires qu'il a faites et indique, qu'à la suite d'une communication faite par M Rindell à la société chimique d'Helsingfors sur la solubilité du carbonate de chaux dans le citrate d'ammoniaque, il a essayé de dissoudre dans ce réactif les savons calcaires. Ces savons y sont effectivement solubles et notre collègue en fait la démonstration au Comité.

D'après ces essais il faut pour dissoudre le carbonate de chaux préalablement précipité d'une eau calcaire, titrant environ 24° hydrotimétrique, 0,5 gr. de citrate d'ammoniaque cristallisé par litre, tandis qu'il faut près de 100 grammes de ce sel par litre pour dissoudre le savon calcaire précipité de la même eau. L'application industrielle de la dissolution savon calcaire par le citrate d'ammoniaque n'est donc guère pratique, par contre l'emploi du citrate d'ammonique pour la dissolution de carbonate de chaux préalablement précipité est dans beaucoup de cas industriellement employable, par exemple pour la teinture sur appareil avec couleurs diamines ou pour l'impression de ces dernières. On précipite à cet effet le calcaire de l'eau avec un alcali, sans employer d'excès, puis on ajoute le citrate d'ammoniaque pour la dissolution du précipité formé.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-NEUVIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIXe — Ire PARTIE

Livraison 758 FÉVRIER Année 1905

PROGRÈS RÉALISÉS DANS LA SCIENCE DES EXPLOSIFS DEPUIS LE DÉVELOPPEMENT DE LA CHIMIE ORGANIQUE (1)

Par **M. W. Will** (2)

Depuis le début du xive siècle jusqu'à l'époque mal déterminée où le feu grégeois fut rendu explosible par addition de salpêtre, il n'existait en réalité qu'une sorte d'explosif, le mélange constituant la poudre noire. Celui-ci nous est parvenu à travers l'espace de cinq siècles sans avoir subi aucune modification sensible au point de vue chimique et n'a eu à soutenir aucune concurrence durant cette longue période (3). Aujourd'hui il n'y a guère de chimistes, surtout parmi ceux qui s'occupent de chimie organique qui n'aient eu entre les mains un nouvel explosif et le nombre de composés explosibles proposés pour les emplois techniques est très considérable.

Il faut encore ajouter que toute une série de combinaisons chimiques obtenues depuis longtemps n'ont été reconnues pour des explosifs puissants que grâce au perfectionnement des substances propres à en déterminer l'explosion.

J'ai eu souvent l'occasion d'examiner les produits obtenus au cours d'opérations industrielles réputées sans aucun danger, exécutées sans aucune précaution spéciale, produits qui se sont révélés comme des explosifs puissants à la suite de circonstances fortuites.

La connaissance de ces faits a amené à n'opérer cette fabrication qu'avec des mesures de précautions appropriées. Certaines matières colorantes fabriquées autrefois par milliers de kilogrammes ont été reconnues par la suite pour des explosifs dangereux et même certaines substances en apparence parfaitement inoffensives telles que l'azotate d'ammoniaque possèdent en réalité un pouvoir explosif considérable. La connaissance de ces faits permet de comprendre aisément que le sujet dont j'ai entrepris de vous entretenir est excessivement étendu et varié et que je n'en peux toucher que quelques points isolés formant les côtés saillants de cette industrie.

La domination exclusive de la poudre noire ne commença à être menacée que sur la fin du xviiie siècle. Berthollet (4) a préparé le chlorate de potasse et s'est efforcé d'appliquer son pouvoir oxydant très considérable à la préparation de nouveaux explosifs. Les résultats obtenus au début furent très encourageants ; mais plus tard les essais de fabrication furent abandonnés à la suite de violentes explosions et ne conduisirent à aucun succès réel.

Vers 1830, Braconnot (5) Pelouze (6) et Dumas étudièrent l'action de l'acide azotique concentré sur certains corps organiques tels que l'amidon, le bois, le coton, etc. Ces recherches restèrent quelques temps sans influence sur la technique des explosifs. On remarqua que les substances ainsi obtenues sont facilement inflammables, qu'elles s'enflamment vers 180° et brûlent sans laisser de résidu, mais il ne fut pas question de les employer comme explosifs.

Vers 1840, la préparation de la nitrocellulose par Christian Friedrich Schönbein (7) et celle de la nitroglycérine par Ascanio Sobriero (8) à Turin, eurent pour résultat d'amener une révolution complète dans la technique des explosifs.

Schönbein remarqua au commencement de 1846 que le coton soumis à l'action oxydante d'un mélange

(1) *Berichte*, **1904**, p. 275.
(2) Conférence faite le 28 novembre **1903** devant les membres de la société chimique allemande.
(3) Voir à ce sujet l'intéressante communication de Romocki, Explosivstoffe. t. I, p. 207.
(4) **1786** (Muriates oxygénés) voir le *Dict. d. Chemie* par Fehling vol. II. p. 633.
(5) *Ann. Chim. Phys* Mars **1833**. *Ann. d. Chem.* 8,245.
(6) *Ann. d. Chem.* 29,38 **1838** comp. *Ann. d. Chem.* 64,391.
(7) *Phil. Mag.* 3, 31, 7.
(8) L'institut XV,59 ; *Ann. d. Chem.* 64,393.

d'acides sulfurique et azotique acquiert des propriétés toutes nouvelles. Son aspect extérieur, sa structure ne changent pas mais ses propriétés chimiques sont complètement transformées. La substance auparavant si inoffensive est devenue subitement éminemment explosive.

Schönbein présuma tout d'abord qu'il y avait eu oxydation, mais il reconnut bientôt que le produit d'oxydation présumé, résultait de la substitution du radical de l'acide azotique aux groupes hydroxylés contenus dans la molécule de la cellulose. Schönbein reconnut aussitôt la portée de cette découverte, il fut dès ce moment persuadé avoir trouvé dans le coton nitré un substitut extrêmement important de la vieille poudre noire. Schönbein se garda bien de publier la méthode de préparation qu'il avait employée car il manquait alors des moyens que nous possédons aujourd'hui pour la protection des découvertes scientifiques. Ce qui n'empêcha pas qu'une fois que le produit et ses propriétés furent connus, tout le monde se rendit compte de la signification de la découverte et que l'on chercha de toute part à l'imiter. Quelques mois plus tard le procédé fut également indiqué par d'autres chercheurs. Le professeur Böttcher ([1]) de Francfort s'associa alors avec Schönbein pour l'exploitation du procédé.

Plus tard le professeur Otto ([2]) de Brunswick fit paraître le 5 octobre 1846 la première publication sur la production du coton poudre.

Schönbein ([3]) lui-même fournit les indications suivantes relatives à la préparation et aux propriétés du nouveau produit ; ces données nous permettent de nous faire une idée de la persévérance et de l'exactitude avec lesquelles il a traité la question.

« Dans un mélange de trois parties en volume d'acide sulfurique et d'une partie d'acide nitrique concentré refroidi à 10° au moins, on introduit le coton brut, en procédant d'une façon telle que la matière s'imprègne rapidement du liquide acide.

Le coton doit être pur et ne contenir aucune enveloppe de graines. La température ne doit pas dépasser 13 ou 14°, une fois l'imprégnation terminée, on presse le coton humecté pour éliminer l'excès d'acide, lequel pourra resservir au traitement d'une nouvelle quantité de substance. Le coton comprimé est mis dans un vase placé dans l'eau froide et abandonné durant 12 heures dans un lieu frais ».

« Le coton nitré est placé dans une grande capsule pleine d'eau et agité fréquemment pendant 10 minutes, puis pressé ; ces opérations sont répétées quatre ou cinq fois ».

L'eau acide est employée pour le lavage du coton imprégné d'acide. Finalement, le coton est rincé à l'eau fraîche, divisé et séché au soleil. »

Parmi les propriétés du produit obtenu, Schönbein, signale les suivantes :

« La matière est facilement inflammable, stable jusqu'à 200° environ, brûle sans fumée ; les parois des armes à feu ne sont pas sensiblement attaquées, en outre, la matière est inaltérable par l'eau et elle recouvre tout son pouvoir explosif par dessiccation. Mais avant tout la puissance explosive comparée avec celle d'un poids égal de poudre noire varie entre le double et le quadruple suivant les conditions de l'emploi, et il faut encore faire ressortir les avantages résultant de la simplicité, de la rapidité et l'absence de danger du mode de préparation. »

Des indications de ce genre devaient éveiller l'attention des puissances intéressées au maintien de leur prépondérance militaire. Aussi voyons-nous bientôt Schönbein et Böttcher entrer en multiples négociations au sujet de l'exploitation de leur invention.

Celles-ci eurent pour résultat l'essai du fulmi coton à l'arsenal de Woolwich, en Angleterre, et l'installation de la fabrication sur une grande échelle par la firme John Hall de Faversham. Plus tard elles donnèrent lieu à des essais exécutés par une commission spéciale de la confédération germanique qui comptait parmi ses membres le lieutenant autrichien von Lenk et le grand chimiste Liebig. Au cas où le coton de poudre remplacerait avantageusement l'ancienne poudre une importante récompense nationale était promise à l'inventeur.

Malheureusement le succès ne répondit pas tout d'abord à l'attente générale.

Les essais faits en Angleterre furent brusquement interrompus, en 1847 par l'explosion qui eut lieu dans l'usine encore inachevée de Faversham.

L'année d'après de terribles explosions eurent lieu en France au Bouchet et à Vincennes.

Ces terribles avertissements rappelèrent les grands dangers liés à la production du nouvel explosif.

Les essais entrepris furent abandonnés par suite des troubles politiques de 1848 et conduisirent finalement en 1851 à une décision négative de la part de la confédération, conclusion motivée par l'altérabilité de l'explosif, sa puissance variable, ses frais de préparations trop élevés et d'autres raisons du même genre.

Cependant le résultat des essais ne semble pas avoir été absolument négatif, car dans l'année suivante il y eut un arrangement avec le gouvernement autrichien qui achetait son procédé à l'inventeur et décidait de continuer les essais près de Vienne sous la direction de Lenk. Les essais de Lenk ont à plusieurs points de vue amélioré la fabrication.

Pour arriver à une fabrication plus aisée, Lenk soumit le coton, préalablement tordu, à un dégraissage complet par ébullition avec une solution de carbonate de potasse. Le produit nitré fut soumis à un lavage à fond à l'eau courante, durant plusieurs semaines, puis traité par une solution savonneuse chaude. Finalement le produit est imprégné avec une solution de silicate de soude. Ce dernier traitement a pour résultat une plus grande stabilité du produit obtenu en raison de la formation au contact de l'air de carbonate de potasse. En outre la séparation de la silice lors de la combustion fournit une nitrocellulose plus dense et d'une combustion plus lente.

Pendant assez longtemps le produit préparé par Lenk jouit de la réputation d'une substance suffi-

---

(1) Juillet **1846**. Voir G. W. A, Kahlbaum. *Monographie de l'histoire de la Chimie*, VI. p. 131.
(2) *Hannoversche Zeitung* 5 oct. **1846**.
(3) Voir Kahlbaum. p. 131.

samment stable et à ce point de vue, rien au commencement de 1860 ne sembla contrarier la généralisation du coton poudre.

Mais d'autres difficultés qu'on eut à surmonter, particulièrement dans les applications balistiques furent plus grandes qu'on ne s'y attendait. Le coton poudre détonait si violemment dans les armes à feu que celle-ci éclataient ou tout au moins étaient endommagées. Malgré de nombreuses préparations, tressage et tissage des fils nitrés, on ne réussit pas à régler la combustion, et, lorsqu'eut lieu en 1862 l'explosion du dépôt de coton poudre de Siemeringer et que trois ans plus tard nn second dépôt sauta dans la plaine de Steinfelder près de Vienne, ces deux accidents étant attribués à une décomposition spontanée du coton poudre, la fabrication cessa également en Autriche.

Cependant les essais étaient poursuivis sérieusement en Angleterre sous la direction de Frédéric Abel. Il était convaincu que les considérations qui avaient amené l'interruption des travaux sur le continent étaient exagérées et que le jugement défavorable sur la stabilité de la poudre de Lenk partagé par des observateurs français tels que Pelouze et Maurey (1) n'était pas mérité. Il a, en tenant compte du procédé de fabrication de la nitro-cellulose purifiée de Lenk, déterminé exactement les conditions nécessaires pour la préparation de ce produit. En fait d'améliorations, il approuva les mesures prises par Lenk pour la régularisation de la vitesse d'explosion. Pour cela il soumit la cellulose à l'action de la pile hollandaise et la réduisit en menus fragments, utilisant ainsi le procédé employé pour la préparation de la matière première dans la fabrication du papier, puis en plus petits fragments et la soumit à une forte pression. La cellulose ainsi préparée devient une masse compacte à laquelle on donne suivant le dispositif employé le volume et la forme désirés.

Abel indiqua également le procédé de granulation de la substance pâteuse, consistant à agiter la masse additionnée d'une petite quantité de matières plastiques dans un vase soumis à des mouvements oscillatoires. Mais ce procédé n'a pas été couronné de succès dans l'ordre d'idée auquel se plaçait Abel qui désirait obtenir ainsi une régularisation de la vitesse de combustion.

La transformation du coton poudre en masse pâteuse offre une plus grande garantie pour la perfection du lavage et le produit comprimé, préparé en partant d'une pâte soigneusement fabriquée, offre des avantages très sensibles en ce qui concerne l'homogénéité et la régularité vis-à-vis de celui préparé par Lenk.

La poudre ainsi moulée en masse compacte était mieux appropriée aux usages techniques. Le champ des applications de cette nouvelle substance fut encore étendu par une découverte plus importante encore.

L'inflammation simple, par une mèche imprégnée de poudre, qui est suffisante pour amener sûrement la complète explosion de la poudre noire est totalement insuffisante pour amener celle du coton poudre. Celui-ci brûle vivement mais sans détonation, tout au moins si le bourrage n'est pas trop hermétique.

Il était nécessaire que l'on trouvat le moyen de développer d'une façon simple l'énergie totale emmagasinée dans cet explosif ainsi que dans la nitro-glycérine qui est encore aujourd'hui le plus important des explosifs nitrés.

La glycérine est un produit que l'on obtient en grande quantité et à bon marché dans la fabrication du savon. Sobriero proposa le premier de l'employer pour la fabrication des explosifs. Il a reconnu aussitôt après avoir préparé la nitro-glycérine qu'elle était susceptible d'exploser très violemment sous l'influence d'un choc ou d'une élévation de température. Mais cet explosif est encore plus brisant que le coton poudre et plus encore que lui réfractaire à l'inflammation simple. Cette propriété est tellement marquée que cette substance a été connue près de 20 ans sans trouver d'autre emploi que les usages médicaux.

Vers 1860, Alfred Nobel commença ses essais pour appliquer l'énergie de la nitro-glycérine. Déjà très versé dans l'étude des explosifs par les travaux faits en collaboration avec son père, il semble avoir reconnu de très bonne heure les avantages décisifs qui devaient assurer à la nitro-glycérine la suprématie dans le domaine des explosifs.

A côté des avantages d'une grande quantité d'énergie latente et d'une grande rapidité d'explosion il a clairement reconnu la portée pratique de la densité relativement grande de la nitro-glycérine qui est près 1 1/2 fois celle du coton poudre comprimé. Ces avantages permettent de mettre en œuvre une grande quantité d'énergie mécanique dans un petit espace et, par suite, de réaliser une économie considérable dans le forage des trous de mines. Ceci est de toute importance car les frais de forage sont beaucoup plus grands que le prix de l'explosif même. Il y a donc économie de temps, possibilité de faire sauter des corps plus durs, comme des blocs d'acier ou de fonte, que la poudre laisse intacts. Toutes ces raisons convainquirent Nobel de la prédominance de cet explosif comparativement à tous les autres. Il se donna pour but d'arriver à dompter cette force colossale pour la mettre au service de l'humanité ; œuvre admirable quand on considère comment malgré le travail et le danger, malgré les accidents de toutes sortes qui le frappèrent, Nobel surmonta pas à pas avec une constante énergie des difficultés qui semblaient insurmontables.

C'est Nobel qui établit le premier le principe de l'utilisation de la force explosible de semblables combinaisons nitrées.

En 1864 (2) il essaya premièrement de renforcer l'effet des mèches ordinaires par une petite charge accessoire, (charge initiale) de poudre noire facilement consumée.

On obtint ainsi une amélioration mais la méthode fut reconnue n'être pas pratique ; Nobel continua ses recherches pour arriver à une solution satisfaisante et il nous semble aujourd'hui que d'après l'état d'avancement du procédé la solution était très facile.

Déjà en 1800 (3) Haward avait préparé les premiers fulminates combinaisons intéressantes à tous les

---

(1) Pelouze et Maurey. — *Dinglér's polyt. Journal* 174209 **1864**.
(2) *British Pat.* n° 1813, juillet 20, **1864**.
(3) Voir Guttmann, *Industrie der Sprengstoffe* **1895**, 457.

points de vue. Les merveilleuses propriétés de ces substances fascinèrent entre autres comme on le sait le jeune Liebig qui étudia longuement cette classe des corps. Ces recherches ont eu sur le cours de sa vie une grande influence. Une explosion de ses fulminates occasionna son renvoi de la pharmacie où il faisait son stage et l'approbation que trouvèrent ses travaux sur le fulminate d'argent qu'il fit d'abord seul, puis revit en 1824 avec Gay-Lussac, lui valut à 26 ans la chaire de chimie de Giessen (1).

Le mercure fulminant détone violemment aussi bien par l'effet d'un choc que par inflammation simple. On reconnut de bonne heure qu'en raison de ces propriétés il était propre à amener l'inflammation de la poudre par simple percussion et en 1815 un armurier anglais, Joseph Egg, inventa les capsules pour armes à feu. En 1864 (2), Nobel a employé de semblables capsules pour enflammer la charge initiale de poudre noire servant à amorcer l'explosion de la nitro-glycérine.

En 1867 (3), il abandonna la poudre noire pour la détonation de la nitro-glycérine et employa les capsules de fulminate de mercure encore utilisées aujourd'hui pour ce même usage. Il a le premier démontré que par ces sels détonants on produisait l'inflammation mais qu'on provoquait facilement et sûrement l'explosion dans des corps qui ne détonaient pas par inflammation simple. Edwin O. Brown, collaborateur d'Abel et 2e chimiste du ministère de la guerre anglais prouva bientôt (4) que les produits explosifs d'Abel pouvaient être amenés à exploser de la même façon.

La découverte du fait que le coton poudre comme la nitro-glycérine et toute une série d'autres corps peuvent être amenés à détoner à l'aide d'une charge initiale de fulminate de mercure doit être considérée comme le plus grand progrès réalisé dans le domaine des explosifs depuis l'invention de la poudre noire.

Elle seule rendit possible la généralisation de l'emploi de cette classe de corps. Par elle on eut la possibilité de reconnaître l'énergie latente et d'utiliser un grand nombre d'explosifs des plus importants. On s'est efforcé mais sans succès de substituer un autre corps aux fulminates dont la production n'est pas sans dangers.

Les capsules de fulminate peuvent être enflammées soit au moyen de mèches ordinaires, soit électriquement.

Avant 1863 on employait la nitro-glycérine liquide comme on le fait encore dans les districts pétrolifères d'Amérique pour le forage des puits de pétrole (5). Il est évident que cette méthode présente de nombreux dangers pour l'exploitation des mines. Non seulement le transport de la nitroglycérine liquide exige de grandes précautions, mais le liquide explosible s'infiltrant dans les fentes et les crevasses de la roche, se dérobe à l'explosion et rend le déblaiement ultérieur excessivement dangereux. Il ressort de celà que l'emploi de la nitroglycérine liquide offre de grandes difficultés pour les trous de mines, non seulement pour ceux dirigés de haut en bas mais encore pour ceux dirigés latéralement et de bas en haut.

Depuis 1863, Nobel s'est efforcé d'amener la nitroglycérine à une forme telle qu'elle puisse être mise en cartouches sans aucun danger, en la mélangeant à des corps solides et poreux, tels que la poudre noire, le charbon, la pâte de papier.

On prétend que Nobel fut amené par un hasard fortuit à la découverte du mélange constituant la dynamite. Cependant je ne saurais me porter garant de l'exactitude de cette opinion.

Nobel expédiait alors la nitroglycérine dans des boîtes de fer blanc qui étaient protégées contre les chocs par une enveloppe de Kieselguhr. Une de ces boîtes étant mal jointe, la glycérine s'infiltra dans la couche de Kieselguhr. Il remarqua à cette occasion le grand pouvoir absorbant pour la nitroglycérine de cette terre d'infusoires.

Il trouva qu'une teneur de 75 % de nitroglycérine fournit une substance plastique de la consistance du mastic de vitrier, beaucoup moins sensible aux chocs que la nitroglycérine et qui par suite de sa plasticité s'appropriait parfaitement à la préparation de cartouches que l'on peut introduire commodément dans les trous de mines. C'est ainsi que fut donnée, à la nitroglycérine, la forme sous laquelle cet explosif est devenu d'une application générale et a permis le puissant développement acquis par cette industrie.

C'est d'abord en 1861, dans les environs de Stockholm, que la nitroglycérine de Nobel fut fabriquée industriellement.

En 1865, Nobel fonda la célèbre fabrique de nitroglycérine près de Krümmel sur l'Elbe, qui est encore aujourd'hui la plus grande du continent, et peu après la découverte de la dynamite nous trouvons des fabriques en activité dans presque toutes les grandes puissances (6).

A côté de la dynamite le coton poudre comprimé était très apprécié pour certains emplois, surtout lorsque Brown eut trouvé qu'avec une charge de coton poudre plus sec elle détonait énergiquement même à l'état humide.

Ces explosifs humides (7) offraient ainsi contre les chocs une matière résistante et par suite présentaient de grands avantages sur la dynamite pour les applications militaires.

Bientôt toutes les grandes puissances militaires employèrent le coton poudre humide ou le coton paraffiné en cartouches pour les fourneaux de mines (8) et les obus chargés de toutes sortes.

---

(1) Volhard. — *Ann. d. Chem.* 328, 1-40.
(2) *Engl. Pat.* n° 1813 20 juillet **1864**.
(3) *Engl. Pat.* n° 1345 7 mai **1867**.
(4) *Contributions to the history of explosive agents by.* F. A. Abel. *Phil. Transact.* **1893** *Journ. Chem. Soc.* **1870**, 52.
(5) Voir Witt. L'industrie chimique à l'exposition universelle de Chicago et dans les Etats-Unis de l'Amérique du nord en **1893**.
(6) Voir H. de Mosenthal, *the 19 century*, n° 260, p. 567 ; *in Soc. Chem. Ind.*, mai 1899 et en outre « *das Dynamit und seine culturhistorische und technische Bedeutung. Actien-Gesellschaft Dynamit Nobel.* Exposition hongroise **1896**, édité à Vienne **1896**.
(7) Des explosifs de ce genre furent fabriqués en Allemagne en 1873, d'abord dans les établissements Kruppamühle, ensuite par Wolff et Cie, Walsrode.
(8) D. R P , n° 23808 de Wolff et Cie, Walsrode et D. R. P., n° 26014 de F. Förster, Berlin.

Pour l'exploitation des mines le coton poudre ne pouvait concurrencer la dynamite tant en raison du prix, de sa densité moindre, de son manque de plasticité et des dangers présentés pour les mineurs par les gaz de l'explosion, riches en oxyde de carbone.

On prétendit pour sa défense que la dynamite introduite dans les trous de mines humides abandonne facilement sa nitroglycérine, l'eau déplaçant la nitroglycérine par suite de son mélange avec la silice, mais Nobel trouva le remède à cet inconvénient.

En 1847, on a remarqué que certaines celluloses nitrées, particulièrement celles qui sont pauvres en azote, ont la propriété de fournir une solution gélatineuse sous l'action de certains dissolvants.

Schönbein avait déjà trouvé une application très importante de ce fait. Il employa la dissolution de nitrocellulose dans le mélange d'éther et d'alcool pour le pansement des plaies, produit connu encore aujourd'hui sous le nom de collodion, d'autre part on trouve dans la littérature technique de très nombreux travaux sur ce sujet.

Rappelons les études d'Hartig 1847 (1). Les communications d'Abel (2) concernant la densité de la cellulose comprimée par l'intervention d'un mélange d'éther et d'alcool ainsi que l'obtention du celluloïd par les frères Hyatt (3) en 1869, etc.

Ces nombreux essais de gélatinisation de la nitrocellulose pour les usages techniques hâtèrent l'invention de la dynamite gomme par Nobel en 1878.

Depuis longtemps Nobel désirait éliminer les inconvénients résultant de l'action de l'eau sur la dynamite et du fait que 25 $^0/_0$ du poids de celle-ci était constitué par une matière inerte, il chercha à transformer la nitroglycérine en une masse plastique et compacte par l'addition d'une substance capable de se dissoudre, problème résolu dans la fabrication du celluloïd par l'emploi du camphre.

Il employa dans ce but en 1867 le coton poudre, mais sans succès. En 1875 le hasard lui prouva que le collodion possédait les influences désirées.

Il employa la nitro-cellulose d'abord à l'aide de son dissolvant habituel, par la suite sans celui-ci par le pétrissage à haute température et obtint la dynamite gomme, masse semblable au caoutchouc, résistante à l'action de l'eau, présentant une grande sécurité et constituant un explosif très puissant.

Pour obtenir une action explosive plus modérée, on mélange la nitroglycérine gélatineuse avec de la sciure de bois, du salpêtre, d'autres sels, de façon à diminuer la proportion de la nitroglycérine.

Cette catégorie d'explosifs, constituant la gélatine explosible et les différentes variétés de dynamite gomme, forme actuellement la majeure partie des explosifs à base de nitroglycérine (4). Les nombreux accidents survenus lors du transport et de l'emploi de la nitroglycérine liquide avaient en 1866 provoqué une telle appréhension que les gouvernements en avaient à plusieurs reprises défendu la fabrication et la vente en Belgique, en Suède, en Danemarck et en Angleterre. Mais il a été reconnu depuis que la dynamite ne présentait qu'un très faible danger et cette mesure rigoureuse a été rapportée. A partir de ce moment la fabrication de la dynamite s'est accrue d'une façon colossale. Elle s'élevait en 1867 à 11 tonnes environ, en 1874 à 3 000 tonnes et aujourd'hui des millions de kilogrammes de dynamite sont employés annuellement (5).

Les frais d'exploitation des mines sont diminués au moins de 30 $^0/_0$ par la substitution de la dynamite à la poudre noire. Par exemple, pour les mines de Prusse on a fait en 1894, c'est-à-dire dans une année, une économie de 27 millions de marks redevable au changement de la matière explosible (6).

On ne saurait songer à renoncer à utiliser l'énergie de ces terribles explosifs. Nous devons être satisfaits que le commerce de cet explosif soit devenu entièrement libre et que les trésors recélés dans le sein de la terre soient devenus facilement accessibles. Reportons notre attention sur le problème de l'emploi des combinaisons nitrées pour la balistique.

Les essais d'Abel prouvant la stabilité de la nitro-cellulose ont eu une influence très favorable. Mais malgré de nombreux efforts les dérivés nitrés n'obtinrent jusqu'en 1880 aucun réel succès, tout au moins en ce qui concerne la poudre de guerre.

Je ne parlerai pas ici de la poudre de chasse, car les qualités qu'on en exige peuvent être réalisées par la poudre noire et par suite l'emploi des dérivés nitrés n'a que peu d'importance dans ce cas.

En 1870 les perfectionnements réalisés dans la construction des armes à feu réclamaient des poudres de guerre des qualités que la poudre noire ne possède pas. Les principales de ces qualités sont : une plus grande énergie, une combustion plus lente même sous des pressions très élevées.

Pour obtenir le plus grand effet possible, la décomposition de la poudre doit s'effectuer progressivement de façon à ce que le projectile déjà mis en mouvement soit encore soumis quelques instants à la pression des gaz.

Mais il est de la plus grande importance pour les nouvelles armes à tir rapide que la poudre brûle sans laisser de résidu afin d'éviter toute cause d'interruption dans le fonctionnement du mécanisme et ne donne pas de fumée pour que le champ visuel reste clair.

Les petits calibres exigent une force de projection plus considérable.

Si nous considérons que la poudre noire elle-même brûle trop rapidement dans les nouvelles armes, tout au moins dans les armes portatives, malgré les différents traitements auxquels on la soumet pour modifier son état physique nous comprendrons aisément qu'il était très difficile d'employer avec succès les poudres nitrées.

---

(1) Hartig. — Recherches sur la stabilité et l'effet du coton poudre : Brunschmig **1847**, voir également Romocki ; *Geschichte der Explosivstoffe*, t. II, p. 167.

(2) Abel. — *Chem. News*, XXIV, 18, **1866**, XXV, 203, **1867**.

(3) Romocki, *l. c.* 265.

(4) Essais sur la fabrication de la dynamite gomme, voir également les travaux de Hess, Roth, Siersch, etc.

(5) Guttmann. — *Chem. Zeitschr.*, I, 92, **1901-1902**, donne pour la production totale de dynamite en 1899 62 150 tonnes, pour l'Allemagne seule, 10 300 tonnes.

(6) « La dynamite », etc., *l. c.*, 48.

Mais les faits chimiques connus jusqu'à cette époque, nous paraissent aujourd'hui avoir été largement suffisants pour montrer à chacun la voie du succès. Il était connu qu'une densité appropriée de la matière était nécessaire, et en outre on connaissait des procédés industriels pour gélatiniser la nitrocellulose.

En ce qui concerne la découverte de la poudre noire il est admis généralement qu'elle est le résultat d'essais empiriques couronnés de succès par un hasard fortuit. Contrairement à ceci les progrès réalisés dans les études des combinaisons organiques nitrées ont été le résultat de toute une série de recherches systématiques poursuivies avec la méthode scientifique la plus rigoureuse.

Les essais de tir effectués avec le coton poudre ont appris que cette substance sous forme floche avait des tendances beaucoup plus grandes que la poudre noire à subir des variations brusques dans la vitesse de combustion par suite de la pression croissante existant dans l'intérieur de l'arme. Ce mode de combustion pouvait faire redouter l'apparition de pressions soudaines, très élevées et par suite très dangereuses.

Pour le développement de la question des poudres de tir, la connaissance exacte de ces faits conduisit à reconnaître l'importance d'une étude détaillée des différents modes de combustion de la poudre dans un espace clos.

La solution de ce problème exige la possession de méthodes exactes pour la mesure de la vitesse des projectiles au sortir de l'arme et de la pression existant à ce moment dans celle-ci.

Nous devons le principe de ces méthodes de mesure de pressions élevées au capitaine anglais Noble et à Sir Andrew Noble qui introduisit en 1860 son appareil appelé « Crusher », au moyen duquel la pression est déterminée par compression d'un cylindre de cuivre sur lequel vient appuyer un piston en acier mis en mouvement par les gaz dégagés par la combustion de la poudre. Ce simple procédé est devenu par suite de ses perfectionnements [1] d'un grand secours dans le domaine de la balistique interne.

En 1870, pendant le siège de Paris, on rechercha si l'on peut déduire la quantité d'énergie fournie par un explosif de la connaissance de sa chaleur de formation et de celle des produits fournis par l'explosion.

Ces recherches faites en partie par la collaboration de Sarrau et Vieille ont fourni les données expérimentales nécessaires pour les calculs de ce genre. Ces essais jettent une nouvelle lumière sur la différence déjà observée dans le mode d'action de la poudre noire et des dérivés nitrés organiques et montrent les avantages considérables de ces derniers.

Aux travaux de ces chercheurs se rattachent ceux sur la rapidité et le mode de propagation de l'onde explosive.

Les recherches de Vieille sur les différents modes de combustion des combinaisons explosibles d'après leur état d'agglomération commencèrent en 1884 et se publièrent en octobre 1893, elles furent d'une importance toute particulière pour la solution du problème consistant à donner au coton poudre la forme appropriée aux usages militaires.

Piobert essaya en 1839 d'expliquer la façon de se comporter de la poudre dans les armes à feu, par la vitesse de combustion de celle-ci à l'air libre, grandeur facile à déterminer. Il trouva que la poudre noire fabriquée dans des conditions normales brûle par couches concentriques et parallèles et que le mode de combustion est le même dans les armes à feu même sous des pressions élevées.

On reconnut bientôt [2] que la pression a une influence considérable sur la vitesse de combustion.

Sarrau prouva l'inexactitude de la seconde hypothèse de Piobert, et démontra qu'il n'existe pas de rapports entre la durée de combustion et l'épaisseur de la couche brûlée des grains de poudre.

Les recherches de Vieille [3] en 1884 et 1885 démontrèrent que la combustion par couches parallèles à la surface supérieure de la poudre est un cas exceptionnel qui ne se présentait jamais avec la poudre noire telle qu'elle était fabriquée autrefois.

La poudre brune prismatique a toujours été considérée comme réalisant un progrès considérable ; on admettait que sa supériorité était due au fait que sa combustion s'effectuait en couches concentriques et que par suite elle progressait régulièrement. Vieille a montré depuis que même dans le cas de cette poudre la combustion ne s'effectue pas suivant les lois indiquées par Piobert au moment du tir.

Il ressortit de cela que la poudre noire employée sous forme de grains comprimés et amenée à une forme convenable ne permettait pas de régler la durée de combustion. Toutes ces poudres mises en forme se brisaient peu après l'inflammation en différents petits fragments, suivant les conditions de la fabrication, si bien qu'une relation entre la vitesse de combustion et la forme primitive n'était plus possible.

Tous les explosifs constitués essentiellement par un mélange de composants cristallins possèdent cette propriété.

Il est cependant possible de constituer au moyen de mêmes composants une poudre brûlant avec la régularité nécessaire, si l'on a soin de l'amener par compression à une densité supérieure à 1,85 [4]. Mais ces poudres fortement comprimées brûlent alors si lentement qu'elles ne peuvent être utilisées que pour la balistique, soit sous une forme possédant une très grande surface extérieure, soit sous celle de feuilles très minces ou de fils.

L'emploi de la poudre sous forme de fragments aussi menus n'est pas possible en ce qui concerne la poudre noire parce qu'ils sont trop friables.

---

(1) Sarrau et Vieille. — *Etude sur l'emploi des manomètres à l'écrasement. Mémorial des poudres et salpêtres*, I, 357, **1882**, II, 126.

(2) Voir les travaux de : Frankland et Saint Roberts, Rovel, Gastan, Sébert et Hugoniot, Sarrau, Roux et en outre W. Wolff, sur la combuttion de la poudre, *Kriegstechn. Zeitschrift*, I. **1903**.

(3) *Etude sur le mode de combustion des matières explosives. Mémorial des poudres et salpêtres*, VI, p. 256. Note publiée par ordre du ministre de la guerre sur les nouvelles poudres de guerre (poudres sans fumée). *Mémorial des poudres et salpêtres*, III, 9. **1890**.

(4) La plus grande densité des qualités courantes de poudre est, 1,78.

Vieille trouva que la nitro-cellulose gélatinée, principalement les corps nitrés gélatinés, gardent la propriété de brûler en couches parallèles, de telle façon qu'en des temps égaux brûlent des couches d'épaisseur égale.

On eut ainsi le moyen de régler la durée de combustion de la poudre en laminant régulièrement en plaques minces la masse gélatineuse et en la divisant ensuite en petites feuilles ou bandes.

Sous cette forme, la poudre peut-être facilement obtenue en feuilles minces car même en couches minces ces masses gélatineuses sont suffisamment résistantes aux chocs.

On a ainsi la possibilité de faire varier dans de très larges limites la pression nécessaire suivant le volume occupé par la charge en choisissant d'une part une forme appropriée et d'autre part une vitesse de combustion convenable ce qui permet de répondre à toutes les exigences imposées par les armes modernes.

Pour des éléments géométriquement semblables ou très minces la vitesse de combustion est proportionnelle à leur épaisseur. Cette même vitesse de combustion peut-être modifiée encore suivant la composition chimique, par exemple suivant la proportion d'azote contenu dans la nitro-cellulose.

Je dois faire remarquer ici qu'on fabriquait déjà au commencement de 1880 des poudres en partie gélatinées (1) suivant les indications du capitaine prussien Ed. Schultze en partant de la cellulose du bois.

Pour diminuer l'hygroscopicité de celle-ci, on a d'abord superficiellement gélatiné les grains de poudre, puis dès que l'influence de la gélatinisation fut reconnue, celle-ci fut effectuée d'une manière plus approfondie en traitant la matière pulvérulente par l'éther acétique.

La poudre R. C. P. fabriquée d'abord par Max Von Duttenhofer à Rottweil était déjà une poudre gélatinée jouissant de propriétés remarquables. Mais il manquait à toutes ces poudres de nitro-cellulose une forme régulière et une gélatinisation homogène et parfaite du produit laminé.

Ces propriétés forment les conditions nécessaires à l'obtention d'un produit ayant des qualités bien déterminées, qualités que l'on ne peut obtenir que par la régularisation des surfaces extérieures.

La poudre brune, prismatique, qui brûlait relativement lentement et régulièrement aussi longtemps que les pressions n'augmentaient pas trop après l'inflammation, suffisait provisoirement aux exigences imposées par les progrès réalisés dans la construction des armes.

Mais en ce qui concerne les armes portatives, les explosifs fabriqués d'après ces mêmes principes ne suffisaient plus et l'on peut dire que la découverte de Vieille arriva juste au moment où les propriétés de la poudre noire n'étaient plus à la hauteur des perfectionnements introduits dans l'armement.

On se convainquit que la surface extérieure présentée par la poudre est d'une importance très considérable pour l'obtention d'un effet balistique déterminé ; la vitesse de combustion variant régulièrement avec l'importance de celle-ci. La connaissance de ces faits permit d'obtenir rapidement toute une série de poudres diverses. C'est à ce moment que se manifestèrent les formes les plus diverses de poudres à base de coton nitré.

Les feuilles d'abord employées firent place à des bandes, à des fils, à des tubes et aux formes les plus variées qui seule permirent de choisir la densité de charge suivant les armes ainsi que la vitesse de combustion. La direction des fabriques de Cologne-Bottweiler a rassemblé une collection assez complète des différentes formes données actuellement à la poudre. Les procédés servant à la gélatinisation de la nitro-cellulose sont à base de dissolvants volatils, mélange d'éther acétique ou d'acétone.

Ceux-ci doivent être éliminés une fois que la poudre a acquis sa forme définive. L'élimination de ces substances volatiles de la masse gélatinée sans occasionner de dommages à la poudre est assez difficile.

En 1888, Alfred Nobel (2) reconnut que l'on pouvait obtenir un type de poudre excessivement précieux à différents points de vue en gélatinisant la nitrocellulose au moyen de la nitroglycérine au lieu de dissolvants volatils inactifs, la glycérine assurant la compacité de la poudre préparée.

Au point de vue de l'énergie chimique disponible cette poudre est la plus parfaite. Sa masse a une vitesse de combustion plus grande que la nitro-cellulose gélatinée.

Au point de vue de la densité elle donne toute satisfaction, le corps assurant la gélatinisation n'étant pas volatil ne peut occasionner aucune perte de poids pendant la conservation de la matière en magasin.

Des difficultés surgirent en raison de la haute température produite par la combustion des poudres à base de nitroglycérine, température ayant pour conséquence la détérioration des parois des armes à feu.

La balistite de Nobel et la cordite anglaise appartiennent à ce genre de poudre.

A notre époque où chacun est au courant du maniement des armes les perfectionnements réalisés dans la fabrication des poudres se vulgarisent rapidement.

Les espérances placées par Schönbein dans son nouvel explosif se sont largement réalisées. Cet explosif assure à ceux qui l'emploient une telle supériorité sur l'adversaire seulement muni de poudre noire que sa possession devient une question vitale pour la suprématie d'une nation.

L'emploi de ce nouvel explosif entraîna une profonde modification de l'armement dans les principaux états.

Malgré toutes les difficultés que l'on eut à surmonter, les avantages offerts par cet explosif sont si considérables que l'on ne recula pas un instant devant son adoption.

Les fabricants de poudre sans fumée eurent d'abord de grandes responsabilités et encore maintenant il reste beaucoup à apprendre pour que cette fabrication se fasse sans aucun danger.

Nous avons déjà indiqué au cours de cette exposition que l'application des combinaisons nitrées est intimement liée à la résolution de deux questions principales :

D'une part il est indispensable d'obtenir un produit possédant une stabilité et une inaltérabilité suffisantes, d'autre part il est nécessaire de régulariser le mode de détonation suivant le but à atteindre.

---

(1) Voir également la poudre R. C. de Reid et Johnson et la poudre J. B. de Jerdson et Borland.
(2) Voir D. R. P., 51471, 1889.

La solution de ce problème était en partie trouvée par l'emploi de la nitro-cellulose gélatinée sous forme d'élément de forme régulière. Mais au point de vue d'élément de la fabrication de la nitro-cellulose la question de sa stabilité occupe le premier plan.

Des explosions violentes survenues dernièrement (1) prouvèrent que la fabrication de la nitro-cellulose laissait encore beaucoup à désirer sous le rapport de la sécurité et des défauts dans la qualité du produit fabriqué montrèrent que l'on devait encore étudier méthodiquement la nature de cet explosif afin de pouvoir garantir en toute certitude l'homogénéité nécessaire et l'activité du produit. Ce n'est que tout récemment et à la suite d'efforts patients que l'on a reconnu l'influence des conditions de préparation de la nitro-cellulose sur ses propriétés physiques et chimiques.

Je me propose de résumer ici rapidement le résultat des recherches détaillées faites sur les propriétés chimique de la cellulose nitrée se rapportant à l'emploi de ce corps dans la technique des explosifs. On sait depuis 1847 que l'on peut obtenir par la nitration de la cellulose des combinaisons à teneur en azote variable suivant la concentration de l'acide employé et que certains dérivés plus pauvres en azote sont solubles dans le mélange d'éther et d'alcool.

Les ouvrages classiques indiquent encore fréquemment que la nitration de la cellulose s'effectue graduellement et que l'on obtient successivement des dérivés dits Di, tri, tétra nitrés (2). L'on s'est même efforcé d'isoler chacun de ces produits successifs.

Une étude plus approfondie a montré qu'en réalité il n'y a pas de discontinuité dans la marche du processus de nitration en ce qui concerne le degré de substitution atteint.

Les recherches de Bruley (3) en 1895 démontrent ce fait d'une façon irréfutable.

A partir de cette époque la connaissance des relations existant entre les conditions de nitration d'une part et les qualités du produit obtenu de l'autre s'est considérablement augmentée (4).

On a scrupuleusement étudié l'influence d'une variation de la proportion d'eau et de celle d'acide sulfurique contenues dans le mélange servant à effectuer la nitration.

En outre les propriétés importantes de la nitro-cellulose telles que sa teneur en azote, sa solubilité dans le mélange d'éther et d'alcool, la viscosité de ses solutions et la faculté de fournir avec la nitroglycérine un mélange stable, ont été l'objet de recherches approfondies.

On sait que la proportion d'eau contenue dans l'acide nitrique est de toute importance car la teneur en azote du produit obtenu décroit régulièrement à mesure qu'elle augmente. Cependant il n'existe pas un rapport simple entre ces deux quantités.

Il en est de même pour la stabilité qui augmente régulièrement suivant une loi complexe avec la proportion d'eau en présence, bien qu'elle ne varie pas parallèlement avec la teneur en azote.

On connait des produits d'égale teneur en azote et d'une solubilité très différente et vice versa.

De tels rapports peuvent être déduits d'autres travaux (5) encore et surtout des données fournies par la fabrication industrielle de ces produits. Il est prouvé que l'acide sulfurique n'agit pas seulement comme déshydratant pour élever la teneur en azote mais qu'en outre la nitro-cellulose obtenue est influencée en ce qui concerne sa solubilité et sa viscosité par une variation de la proportion de l'acide sulfurique sans que la teneur en azote varie dans le même sens.

Le rapport existant entre la quantité d'acide et celle de cellulose employée exerce une influence bien connue sur les propriétés du produit obtenu. Il est facile de se rendre compte de ce fait si l'on considère que la concentration de l'acide employé varie continuellement au cours de la nitration en raison des quantités d'eau formées.

La concentration de l'acide restant après l'opération caractérise la nature du dérivé nitré si l'on a soin de poursuivre la nitration jusqu'au moment ou s'établit un équilibre chimique ce qui est d'ailleurs une condition essentielle pour l'obtention d'un produit homogène.

Ces connaissances ont une importante signification pratique car l'emploi de la nitro-cellulose ne se base pas seulement d'après sa teneur en azote qui doit être aussi élevée que possible si l'on veut obtenir un produit très actif.

Pour être propre à la fabrication de la poudre la nitro-cellulose doit posséder une certaine solubilité dans le mélange d'éther et d'alcool, en outre la solution ainsi obtenue doit posséder une certaine viscosité pour qu'il soit possible de la laminer ou de la comprimer en feuilles minces, élastiques ou en tubes.

A côté de ces exigences qui sont encore augmentées par la nécessité d'un mode de travail économique vient s'ajouter l'obligation d'obtenir un produit stable. Il est en effet nécessaire qu'il ne soit pas sujet à se décomposer spontanément ou à s'altérer pendant la conservation. De nouvelles recherches faites dans ce domaine ont hâté la réalisation de progrès importants dans ce sens.

Les méthodes de purification de Lenk et d'Abel se contentent de débarrasser la nitro-cellulose des acides qui l'imprègnent seulement par un lavage à fond et de neutraliser les traces d'acide encore présent ou susceptible de se former par un traitement au moyen d'un réactif à réaction alcaline. Nous savons ajourd'hui que ces moyens sont insuffisants tout au moins en ce qui concerne certaines sortes de nitro-celluloses.

On savait déjà en 1846 que l'on pouvait soumettre le coton poudre longuement à l'action de l'eau bouillante sans qu'il perde pour celà ses propriétés explosives.

(1) Celle de Toulon 1899.

(2) Eder. — *Berichte*, 1880, XIII, 169 avec indications bibliographiques; Vieille. — *Mém. d. poudres et salp.*, XI, 212.

(3) *Mém. d. poudres et salp.*, VIII, 131.

(4) Voir Guttmann. — *Chem. Zeitschr.*, I, 124 ff.

(5) Bruley. — *Sur la fabrication des cotons nitrés. Mémorial des poudres et salp.*, VIII, 111; Lunge et Bebie. — *Loc. cit.*; Kisnemsky. — *Art. journ.*, 1897, n° 8 (russe). *Mem. des poudres et salp.*, X, 64. Voir Lunge. — *Loc. cit.*

Mais on fut longtemps sans se douter des avantages que présente cette façon de faire pour l'obtention d'un produit stable.

Avec le perfectionnement des méthodes d'essais on a pu se rendre compte depuis plusieurs années qu'il n'était pas possible pour beaucoup de nitro-celluloses d'obtenir par simple traitement à l'eau froide la stabilité nécessaire et qu'un lavage à fond par ébullition prolongée peut seul permettre d'obtenir ce résultat. Il est probable que les parties peu stables de la nitro-cellulose sont transformées peu à peu en combinaisons solubles dans l'eau et par suite éliminées.

Je renverrai à ce sujet aux récents travaux qui ont montré que la nitro-cellulose doit être purifiée d'une façon très différente suivant la composition du mélange acide ayant servi à sa préparation, c'est ainsi que la durée d'ébullition nécessaire pour obtenir le plus grand degré possible de stabilité est très variable.

Ces recherches ont alors conduit à un critérium certain pour juger du degré de stabilité des nitro-celluloses.

On avait jusqu'alors évalué la stabilité d'après le temps nécessaire pour qu'apparaissent les premiers symptômes de décomposition des conditions précises ; la substance étant chauffée à une température déterminée on jugeait de cette décomposition d'après la perte de poids que subit le coton poudre après un certain temps de chauffage, on remarquait seulement alors le cours de la décomposition ce qui revenait à déterminer la loi de décomposition durant un long espace de temps.

On trouva que la régularité de la décomposition est caractéristique de la stabilité d'une nitro-cellulose, on trouva en outre qu'il existe pour chaque nitro-cellulose pure répondant à une concentration précise de l'acide nitrique, une constante de décomposition déterminée, c'est à-dire que dans l'unité de temps et dans des conditions d'essai déterminées, elle dégage la même quantité d'azote, quantité qui caractérise le plus grand degré de stabilité de ce produit nitré.

Les cotons poudres purifiés de façon telle qu'ils possèdent la constante de décomposition correspondant au plus grand degré de pureté peuvent être chauffés jusqu'à 135°, assez longtemps pour qu'ils perdent les 2/3 de leur poids sans qu'ils aient jamais montré une tendance à se décomposer soudainement. Ils peuvent être conservés des années durant dans de mauvaises conditions sans que la constante dé décomposition diminue nullement.

Les cotons fabriqués auparavant ne possédaient ni cette stabilité ni cette homogénéité.

J'ai eu entre les mains, grâce à l'amabilité de la Société anonyme pour la fabrication de la dynamite, autrefois Alfred Nobel et Cie, une nitro-cellulose fabriquée vers 1860.

Les nitro-celluloses fabriquées par l'emploi successif d'un seul et même bain de nitration en recourant à une nouvelle nitration ultérieure, sans prendre le soin de ramener le bain à sa concentration primitive et sans le soumettre à un mode de purification convenable, contiennent forcément des constituants de stabilité très variable.

L'expérience a démontré effectivement que dans une masse de ce genre on trouve mélangés des constituants d'une stabilité certaine avec d'autres qui ne possèdent pas les propriétés caractéristiques d'un produit stable.

J'ai pu examiner du coton poudre fabriqué en 1846 à Faversham, qui à la suite de l'explosion de la première fabrique de coton poudre était resté enfoui dans le sol pendant plus de 40 années. Je suis redevable de cet échantillon à la bonté de Sir Frédéric Abel, il a conservé toute sa force explosive et possède une remarquable stabilité.

Au Bernouillianum de Bâle on montre encore du coton poudre préparé par Schönbein et conservé dans une boîte en carton. Il n'a plus aucun pouvoir explosif mais son authenticité est très incertaine. Donc on peut dire qu'on a réalisé depuis Lenk et Abel d'importants progrès dans la fabrication d'une nitro-cellulose stable, que l'on peut garantir aujourd'hui les qualités du produit obtenu dans des conditions normales et que l'on est certain d'obtenir une substance répondant à toutes les exigences de la pratique.

En ce qui concerne la stabilisation de la nitroglycérine on n'a jamais éprouvé de difficultés et il en résulte la question de savoir si l'on obtient avec ce produit sans précautions spéciales un explosif possédant une stabilité suffisante.

Les procédés de transformation de la nitro-cellulose en poudre gélatinée sont si simples qu'au premier abord cette question ne semble pas se poser.

La nitro-cellulose est d'abord mélangée avec le liquide neutre destiné à produire la gélatinisation, ce qui peut s'effectuer sans dessiccation préalable, depuis que l'on connaît le procédé d'élimination de l'eau par l'alcool ou dans le cas de gélatinisation par la nitroglycérine.

Dans le cas de la gélatinisation par la nitroglycérine, on atteint le même but en mettant le mélange en suspension dans l'eau d'après l'excellent procédé de Lundholm et Sayers (1).

La masse est alors mélangée intimement par un malaxage puis rendue compacte par laminage et découpée ou moulée à la presse hydraulique au moyen de matrices spéciales.

Finalement le produit est séché à une température telle que la nitro-cellulose la supporte sans altération. Cependant on a observé dans certains cas qu'en partant de nitro-celluloses parfaitement stables on a obtenu des explosifs qui ne l'étaient pas.

A la suite d'un examen plus approfondi on a reconnu que toute une série de causes qui n'influent pas sur la stabilité de la nitro-cellulose seule influencent défavorablement celle de la poudre gélatinée. C'est ainsi que la présence d'une impureté quelconque dans la masse gélatinée amène une faible décomposition de celle-ci.

Au dernier Congrès de Chimie appliquée, Simon Thomas a donné un exemple de ce genre, dû à la présence d'une pointe en fer introduite fortuitement dans une poudre à base de nitroglycérine. Dans ce

(1) D. R. P., n° 53296 (12, 9, 89).

cas la chaleur produite par la réaction de même que les produits de décomposition ne peuvent se dégager de la gélatine et la réaction ne peut se propager plus loin.

En ce qui concerne la sécurité de la fabrication et de la manipulation les poudres à base de nitrocellulose possèdent une grande supériorité sur la poudre noire. En raison de leur importance pour la science des explosifs, le coton poudre et la nitroglycérine ont été l'objet de longs développements de ma part, aussi je résumerai brièvement les autres parties de mon sujet. Si grand que soit le nombre des substances appartenant à la chimie organique qui soient susceptibles de faire explosion, il en est bien peu qui aient trouvé une application pratique. C'est ainsi que les superoxydes organiques, les dérivés azoïques, les composés acétyléniques, sont les uns trop sensibles, les autres trop coûteux pour pouvoir êtres pris en considération.

Les espérances fondées sur l'emploi des combinaisons azothydriques ne se sont aucunement réalisées. Les mélanges d'air liquide et de corps combustibles sont restés jusqu'ici dans le domaine du laboratoire.

Les explosifs à base de chlorate et de perchlorate qui depuis Berthollet n'ont jamais été abandonnés sont l'objet d'une attention nouvelle depuis que l'on peut obtenir par voie électrolytique le chlorate de potasse à très bon marché.

On peut espérer quelques bons résultats des explosifs à base de poudre d'aluminium, ces derniers constituants ayant pour action d'augmenter la puissance et l'inflammabilité des matières explosives par elle-mêmes.

Toute une série de combinaisons nitrées relativement très peu sensibles ont pu être utilisées grâce à la découverte d'Alfred Nobel qui réussit à les faire exploser au moyen d'une charge initiale de fulminates. Les travaux d'Hermann Sprengel ont tracé la voie à suivre dans ce sens. En 1873 il a démontré qu'un grand nombre de mélanges composés de corps riches en oxygène et d'un corps combustible, peuvent être amenés à détoner violemment au moyen de capsules explosives. A ces mélanges appartiennent une grande quantité de substances organiques de toutes sortes, telles que les carbures d'hydrogène, leurs dérivés nitrés, nitrophénols, etc., mélangés avec du chlorate de potasse de façon à obtenir une masse compacte que l'on peut humecter avec des liquides organiques, tels que le nitro-benzène, le sulfure de carbone, le pétrole. Enfin le même auteur a proposé des explosifs à base d'azotate d'ammoniaque et a montré que l'acide picrique explose violemment sous l'influence du fulminate de mercure.

La découverte de Sprengel a été féconde en heureux résultats.

D'une part l'acide picrique qui ne servait jusqu'alors que pour la teinture a atteint une grande importance comme explosif [1]. La simplicité de sa préparation à l'état pur, sa grande insensibilité aux chocs et à l'inflammation simple et d'autre part l'énergie considérable que l'on peut mettre en jeu au moyen d'une capsule explosive, rendent cette substance particulièrement propres aux usage militaires.

L'acide picrique fabriqué aujourd'hui par centaines de tonnes a supplanté dans ce domaine le coton poudre humide. On emploie toujours pour sa fabrication [2] la nitration de l'acide phénolsulfonique bien que d'autres procédés aient été proposés. C'est ainsi que l'on peut l'obtenir en partant du chlorobenzol que l'on nitre puis dans lequel on remplace le chlore par le groupe hydroxyle [3] avant de le soumettre à une nouvelle nitration.

A côté de l'acide picrique, d'autres dérivés nitrés, tels que le trinitrotoluène et les crésols nitrés ont acquis une importance technique.

Les travaux de Sprengel ont eu encore plus d'importance en ce qui concerne les progrès réalisés dans le domaine des explosifs connus sous le nom d'explosifs de sûreté.

Sprengel a fait valoir que ces mélanges explosifs offrent au point de vue de la manipulation une grande sécurité.

La préparation s'effectue à l'endroit même de leur emploi en imprégnant le chlorate pulvérisé du corps liquide organique. Ce mode de fabrication de l'explosif n'a pas prévalu, malgré la simplicité apparente de la méthode de Sprengel, bien qu'il ait été employé avantageusement dans certains cas, par exemple pour les travaux d'Hellgatte dans le port de New-York.

On reconnut en outre que beaucoup de mélanges explosifs fabriqués d'après le procédé de Sprengel notamment ceux à base d'azotate d'ammoniaque, à part leur grande résistance à l'inflammation par le choc offraient encore à d'autres points de vue une très grande sécurité dans l'exploitation des mines. L'emploi des explosifs dans ce cas particulier donne souvent lieu à des explosions de grisou, le plus souvent occasionnées par les explosifs employés [4]. Il est impossible de renoncer complètement à l'emploi de ces explosifs dans l'exploitation des mines de houille. Aussi a-t-on dû se contenter de diminuer le danger par l'emploi d'explosifs spéciaux. Cet important problème fut étudié sérieusement depuis 1877 par plusieurs commissions officielles des différents pays.

Le grisou possède une température d'inflammation comprise entre 600 et 700°. Les gaz engendrés par ces explosifs ont une température d'au moins 1 400°.

Mais l'étude pratique de cette question a finalement donné un résultat très satisfaisant.

La commission française [5] s'appuyant sur les travaux de Mallard et de Le Chatelier a fait remar-

---

(1) TURPIN. — D. R. P., 38734 du 12 janvier **1886**. — (2) HAUSERMANN. — *Explosifs et artifices* **1894**, 36.

(3) Communications du professeur Lepsius de la fabrique des produits chimiques, Griesheim-sur-M.

(4) De 1880 à 1889, 90 % au moins des accidents survenus dans l'exploitation des mines sont attribuables à l'inflammation du grisou provoqué par les explosifs employés.

(5)

Commission	française	établie par la loi du	26 mars	1877
»	anglaise	»	12 février	1879
»	belge	»	28 juin	1879
»	saxonne	»	11 janvier	1880
»	prussienne	»	18 octobre	1880
»	»	»	20 avril	1881
»	autrichienne	»	15 juillet	1885

quer l'importance de la température de l'explosion d'un explosif pour l'appréciation de la capacité d'inflammation du grisou, et l'influence du fait qu'un certain temps est nécessaire pour l'inflammation de celui-ci par la substance explosive. Cette commission a recommandé l'addition d'azotate d'ammoniaqueaux dynamites de toutes sortes dans le but de diminuer le danger d'inflammation du grisou.

La poudre noire et d'une façon générale tous les explosifs brûlant lentement et dégageant beaucoup de chaleur sont particulièrement dangereux.

Winkhaus (1) a démontré par des essais l'importance du poids d'explosif mis en œuvre en indiquant une méthode qui permet de déterminer le poids minimum nécessaire pour amener l'inflammation du grisou.

Les travaux de Heise (2) et Watteyne (3) ont étudié les questions relatives à l'influence de la compression des gaz et du pouvoir brisant de l'explosif employé.

On doit encore citer les essais faits dans le but de diminuer la température développée par l'explosif par l'emploi de cartouches pleines d'eau (4), de mousse humide, etc., la grisoutite, les sels riches en eau de cristallisation proposés successivement par Settle, Emile Muller (5), Lohmann (6), tous ces procédés ont pour base la diminution de la chaleur dégagée par l'explosion en l'utilisant à l'évaporation d'une certaine quantité d'eau prise soit à l'état liquide soit sous forme d'eau d'hydration d'un sel.

On constata effectivement que les explosifs de ce genre pouvaient être employés dans l'air chargé de grisou avec une sécurité relative. Mais les explosifs de sûreté à base d'azotate d'ammoniaque mélangé avec un carbure d'hydrogène ou avec un de ses dérivés nitrés eurent beaucoup plus de succès ainsi que les mélanges à base de nitro-glycérine. Ces explosifs se trouvent dans le commerce depuis 1887 et leur production s'est considérablement développée depuis 1889, date à laquelle l'emploi de la poudre noire, de la dynamite riche en nitro-glycérine a été formellement interdit dans les mines de houille. Les explosifs de sûreté n'ont pas définitivement supprimé les accidents mais leur emploi a diminué considérablement les dangers du travail ainsi que le prouve la statistique (7) suivante.

Le nombre des ouvriers tués en Belgique pendant les années 1890 à 1899 a diminué de 23 $^0/_0$ sur le nombre correspondant de la période 1880-1889, bien que l'exploitation des mines devienne de plus en plus active. Les chiffres pour 1900 et 1901 (8) sont proportionnellement plus favorables. Ces succès donnèrent à espérer de nouveaux progrès.

Les procédés propres à déceler la présence du grisou et son élimination sont toujours l'objet d'études persévérantes (9). Il faut encore mentionner les recherches de Siersch sur la photographie des flammes, les remarquables travaux du général Hess sur les effets mécaniques des gaz ainsi que ceux de M. Bichel sur la vitesse d'explosion et la durée de la flamme qui l'accompagne.

Il est évident que le succès ne peut être assuré qu'à la condition de tenir compte non seulement de la nature de l'explosif mais de celle du corps employé pour l'amorcer.

L'emploi d'un explosif peu sensible nécessite celui d'une charge initiale plus considérable pour obtenir une inflammation certaine.

Cette condition peut mettre en question les qualités caractéristiques de l'explosif de sûreté. En outre certaines conditions telles que la nature de la substance employée pour bourrer le trou de mine, la possibilité de la formation d'étincelles et d'autres causes encore, possèdent une importance considérable. Quels que soient les résultats obtenus jusqu'à ce jour dans ce sens, ils sont encore susceptibles de perfectionnements nécessaires pour assurer la parfaite sécurité du travail auquel nous sommes redevables de l'énergie solaire accumulée dans le sol sous forme de houille.

---

(1) Voir le rapport officiel de la commission prussienne du grisou de Haslacher **1887**. *Annales des mines* **1888** et **1889**, p. 209, par G. Chesnau. Haton de la Goupillière, rapport de la commission française, *Annales des mines* **1880**. Fr. Abel, *Journ. of. the soc. of Arts*, 20 novembre **1885**. — Le Chatelier. — Le grisou.

(2) Glückauf. — **1895** et **1896**, etc.

(3) Voir Glückauf. — **1898**, **1899**, etc.

(4) Emploi des explosifs dans les mines de houille de Belgique **1896-1903**. *Annales des mines de Belgique*, vol. IV, V, VII, etc. *Bulletin de l'Industrie minérale*, **1901**.

(5) Macnab. — Conférence à la Société Géologique de Manchester, novembre **1880**.

(6) Müller. — Brevet belge, n° 78865. Voir celui du 13 septembre 1887. Brevet anglais, n° 12424 du 13 septembre **1887**.

(7) *Berg Hütten-und Salinen-Wesen*, **1887** et **1888** ; voir aussi les travaux de Meyer.

(8) Emploi des explosifs dans les mines de houille de Belgique, statistique comparative par V. Watteyne et L. Denoel, **1899** et **1900**.

(9) Communications particulières du professeur Heyse.

(10) Voir Hess. — Communication du comité militaire technique — Glückauf, n° 13, **1900**. — Bichel. — Méthodes d'essai des explosifs. *Z. fur Berg-Hütten und Salinen Wesen* **1902**. Emploi de la photographie pour l'étude des explosifs. *Oest Zeits f. Berg. Hütten-Wesen* XLIV, 4, **1896**. *Mon. Scient.*, **1904**. p. 755

ANALYSE DES MÉTAUX BLANCS

Par **M. Dinan.**

Séparation et dosage du cuivre, de l'étain, de l'antimoine et du plomb
Application au dosage de l'antimoine dans les bronzes

Le procédé d'analyse suivant est applicable dans tous les cas, quelles que soient les proportions respectives des divers métaux.

On attaque dans une capsule de porcelaine 1 gramme de l'alliage par de l'acide azotique à 40° B en ayant soin de recouvrir la capsule d'un entonnoir pour éviter les pertes. On chauffe au bain-marie pour achever l'attaque, on enlève l'entonnoir après l'avoir rincé au moyen d'un jet de pissette et on évapore à sec au bain-marie. Le résidu, humecté de quelques gouttes d'acide azotique, est repris par de l'eau chaude et filtré ; il faut avoir soin de laver le précipité aussi convenablement que possible par décantation. Dans la liqueur se trouve la majeure partie du cuivre et du plomb ; sur le filtre restent les acides stannique et antimonique qui retiennent un peu de cuivre et de plomb. Lorsque les lavages à l'eau acidulée sont convenablement effectués, la proportion des métaux retenus ne dépasse pas 2 à 3 %.

Le filtre et le précipité étant débarrassés aussi complètement que possible de l'excès d'acidité, on perce le filtre et, au moyen d'un jet de pissette, on fait tomber la majeure partie du précipité dans un becher. Le filtre est étalé ensuite sur une lame de verre bien propre et, par un nouveau jet de pissette, on fait tomber dans le becher les dernières traces de précipité adhérentes au filtre. Le volume de l'eau employée dans cette opération ne doit pas dépasser 100 à 150 centimètres cubes. On ajoute alors 7 grammes d'acide oxalique et 7 grammes d'oxalate neutre d'ammoniaque et l'on soumet à une bonne ébullition pendant trois quarts d'heure environ (jusqu'à ce que la liqueur soit devenue opaline et qu'on ne voie plus de précipité dans le fond du vase). On étend d'eau chaude de manière à avoir un volume de 250 centimètres cubes environ. La dissolution doit se faire complètement et la liqueur devenir limpide, sauf dans le cas où la proportion de plomb retenue est trop forte. Il reste alors un petit précipité cristallin au fond du becher, ce qui n'a aucun inconvénient au point de vue du traitement ultérieur à l'acide sulfhydrique, l'oxalate double de plomb et d'ammoniaque en suspension précipitant par H^2S. Il s'est formé dans la réaction des oxalates doubles solubles à chaud ; l'oxalate double de plomb et d'ammoniaque n'est que partiellement soluble.

On maintient la liqueur à 90° ou 95° au moyen d'un bain-marie, puis on y fait passer pendant 2 heures et demie ou 3 heures un courant d'hydrogène sulfuré. Il est nécessaire de prolonger aussi longtemps la durée du courant, les dernières traces d'antimoine étant difficiles à précipiter par H^2S.

Dans ces conditions l'étain reste en dissolution (méthode de Clark) ; l'antimoine, le cuivre et le plomb sont précipités intégralement. On filtre en lavant le précipité par décantation au moyen d'eau bouillante bien purgée d'air. L'étain passe à la filtration à l'état de combinaison de l'oxalate double avec l'acide sulfhydrique. Les sulfures d'antimoine, de cuivre et de plomb restent sur le filtre. On fait bouillir la liqueur pour la débarrasser de l'acide sulfhydrique dissous ; on la concentre pour l'amener à un volume convenable et on la fait passer avec 9 à 10 grammes d'acide oxalique dans une capsule de platine de 150 centimètres cubes de capacité environ. On chauffe jusqu'à dissolution complète, puis on soumet à l'électrolyse à 65° ou 70° avec un courant de 3,5 v. à 4 volts I = 0,5 amp. à 0,7 amp. par décimètre carré. L'électrolyse est terminée lorsque la liqueur limpide est devenue alcaline. Il faut environ 16 heures pour déposer un gramme d'étain. La capsule est lavée à courant fermé à l'eau ; on achève par un lavage à l'alcool à 95° ; on sèche à 100° et pèse.

Remarque. — La quantité d'acide oxalique totale nécessaire pour l'électrolyse a été déterminée expérimentalement de manière à ce qu'il n'y ait pas à ajouter d'acide pendant la durée de l'électrolyse. Lorsque l'acide oxalique n'est pas en quantité suffisante, il se produit, au cours de la réaction, du sulfhydrate d'ammoniaque provenant de l'action de l'acide sulfhydrique dégagé sur le carbonate d'ammoniaque résultant de la décomposition de l'oxalate. Il n'y a pas en effet dépôt de soufre mais bien dégagement d'hydrogène sulfuré.

Traitement du précipité de sulfures. — On fait tomber le précipité de sulfures dans un vase à précipité au moyen d'un jet de pissette et cela sans percer le filtre. On lave ce filtre au moyen d'une solution de potasse caustique (2 grammes de potasse pour 15 centimètres cubes de solution) en recueillant le liquide dans le vase à précipité. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que les sulfures deviennent noirs, ce qui indique une dissolution complète du sulfure d'antimoine dans la potasse. On lave le précipité de sulfures de plomb et de cuivre par décantation sur le filtre ayant contenu primitivement tous les sulfures. On lave convenablement les bords du filtre avec une solution chaude de potasse caustique afin que le filtre ne reste pas imprégné de sulfure d'antimoiue. On achève par un lavage à l'eau bouillante. La séparation de l'antimoine, du cuivre

et du plomb se fait très bien dans ces conditions en observant les précautions suivantes : ne pas employer un grand excès de potasse, employer pour les lavages de l'eau bouillante purgée d'air par une ébullition prolongée.

On a ainsi une solution *a* contenant tout le sulfure d'antimoine avec un peu de soufre en dissolution dans la potasse et un précipité *b* de sulfure de cuivre et de plomb.

Traitement de a. — La solution de sulfure d'antimoine dans la potasse est évaporée pour être réduite à un volume convenable. On la fait ensuite passer dans une capsule de platine en l'additionnant de 40 à 50 centimètres cubes d'une solution saturée de sulfure de sodium. On porte à 50° ou 60° et on électrolyse avec un courant de 1,5 v. à 2 volts I = 1 ampère environ par décimètre carré. Le dépôt de 200 milligrammes d'antimoine n'exige que quelques heures. On s'assure de la fin de l'opération en mettant en contact avec la capsule une feuille de platine plongeant dans la solution. Cette feuille ne devra se couvrir d'aucun dépôt. On lave à l'eau, à l'alcool, sèche et pèse.

Il n'est pas nécessaire de traiter au préalable le sulfure de sodium par l'eau oxygénée pour le débarrasser de ses polysulfures. Il se forme en effet des polysulfures au cours de la réaction par suite de la dissolution du soufre mis en liberté au pôle positif dans le sulfure de sodium.

On peut encore, comme le conseille M. Thompson (voir pour les détails le *Moniteur de Quesneville* de 1897, p. 301), traiter la solution potassique de sulfure d'antimoine par 50 à 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et 1 gramme de chlorate de potasse, chauffer jusqu'à la disparition complète du chlore libre qne l'on reconnaît au moyen d'un papier amidonné imprégné d'iodure de cadmium et laisser refroidir le perchlorure formé. La solution, rendue fortement chlorhydrique. est additionnée d'une solution d'un gramme d'iodure de potassium pur afin de dissoudre l'iode mis en liberté, et titrée à froid au moyen de l'hyposulfite de sodium en se servant d'empois d'amidon ou de sulfure de carbone comme indicateur. Les réactions suivantes rendent compte de ce qui se passe :

$$SbCl^5 + 2\,KI = SbCl^3 + 2\,KCl + 2\,I$$
$$2\,S^2O^3Na^2 + 2\,I = S^4O^6Na^2 + 2\,NaI.$$

Si l'on emploie une solution décinormale d'hyposulfite (24,800 gr. par litre), il est facile de voir que la proportion d'antimoine pour cent s'obtiendra en multipliant le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite par 0,6.

Traitement de b. — Le précipité de sulfures de cuivre et de plomb est inciné dans une capsule de porcelaine, repris par de l'acide azotique concentré et chauffé, jusqu'à cessation de vapeurs nitreuses. Le mélange de sulfates et d'azotates qui en résulte est ajouté à la liqueur contenant la majeure partie du cuivre et du plomb, et provenant de la filtration des acides stannique et antimonique.

La solution d'azotates de cuivre et de plomb est additionnée d'un excès d'acide sulfurique (5 centimètres cubes d'acide au tiers) et évaporée au bain de sable jusqu'à production d'abondantes fumées blanches d'acide sulfurique. On reprend par de l'eau chaude pour favoriser la dissolution du sulfate de cuivre ; on laisse refroidir et on filtre en lavant le sulfate de plomb avec une solution froide à 10 °/₀ d'acide sulfurique. On recueille le filtrat dans une capsule en platine, on l'additionne de 3 à 4 centimètres cubes d'acide azotique pour 100 centimètres cubes de liquide et on électrolyse à froid (3,5 à 4 volts I = 0,5 à 0,7 amp par décimètre carré). Le cuivre est entièrement déposé en quelques heures. On lave à courant fermé, on termine par un lavage à l'alcool et sèche à 100°. L'augmentation de poids de la capsule donne le cuivre.

Le filtre contenant le sulfate de plomb est débarrassé de son acidité par des lavages à l'alcool, séché et inciné avec les précautions habituelles. Le plomb s'obtiendra en multipliant le poids de sulfate par 0,6832. Il est bon de s'assurer que le sulfate de plomb est obtenu intégralement soluble dans l'acétate d'ammoniaque concentré et bouillant.

Remarque I. — La méthode de Clark pour la séparation de l'étain et de l'antimoine donne d'excellents résultats en l'absence d'acides minéraux et cela sans qu'il y ait besoin d'un grand excès d'acide oxalique.

Remarque II. — Dans les métaux blancs à base de plomb contenant une notable proportion d'antimoine, il peut arriver, si les lavages à l'eau azotique des acides stannique et antimonique ne sont pas suffisamment prolongés, qu'une quantité appréciable de plomb soit retenue à l'état d'antimoniate de plomb. Ce sel étant à peu près insoluble dans l'acide oxalique, on ne pourra, quoiqu'on fasse, obtenir une liqueur claire en traitant les acides stannique et antimonique par l'acide oxalique et l'oxalate d'ammoniaque. Il ne sera pas nécessaire pour cela de recommencer l'analyse, l'antimoniate de plomb étant très facilement transformé en sulfures par l'hydrogène sulfuré.

Cette méthode d'analyse est évidemment applicable à l'analyse d'un bronze. On peut dans ce cas partir de 3 grammes de bronze. Le zinc se dosera finalement, par les procédés ordinaires, dans la liqueur provenant de l'électrolyse du cuivre. Mais la méthode ne présente pas d'avan-

tages sur les méthodes habituelles sauf dans le cas, qui devient de plus en plus fréquent dans l'industrie, où le bronze contient de l'antimoine. De minimes proportions de ce dernier corps suffisent à rendre un bronze cassant. Le dosage de l'antimoine présente donc un grand intérêt et sera rendu facile et rapide par la méthode exposée ci-dessus.

Nouvelle méthode de dosage du phosphore dans les bronzes phosphoreux

La méthode indiquée par M. Oettel pour le dosage du phosphore dans les bronzes phosphoreux (voir la description de la méthode dans le *Moniteur de Quesneville* de 1897, p. 164) est, sans contredit, beaucoup plus avantageuse et plus rapide que la plupart des méthodes existantes (Frésénius, Classen, etc). Elle présente cependant deux inconvénients qui la rendent assez longue et peu précise si on n'opère pas sur un poids suffisant de bronze (6 grammes au moins) :

1° L'étain ne peut être entièrement séparé du phosphore par une seule opération ;

2° L'emploi de l'acide chlorhydrique au cours des opérations oblige à précipiter le phosphore à l'état de phosphate ammoniacomagnésien, ce qui n'est jamais avantageux pour les petites teneurs en phosphore.

La méthode suivante permet de séparer l'étain du phosphore par une seule opération ; elle se prête indifféremment au dosage final du phosphore à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque ou de phosphate ammoniacomagnésien.

Principe de la méthode. — Attaquer le bronze par l'acide azotique qui transforme l'étain en acide stannique ; celui-ci retient tout le phosphore à l'état de phosphate d'étain.

Dissoudre le précipité dans un mélange d'acide oxalique et d'oxalate neutre d'ammoniaque Séparer l'étain par électrolyse; la liqueur devenue alcaline, contient le phosphore à l'état de phosphate d'ammoniaque. Doser le phosphore dans cette liqueur en le précipitant par la liqueur molybdique.

Mode opératoire. — Dans une capsule de porcelaine on attaque, suivant la teneur présumée en phosphore, de 3 à 5 grammes de bronze par de l'acide azotique au demi. L'étain est transformé en acide stannique qui retient la totalité du phosphore à l'état de phosphate d'étain. Le précipité est filtré et lavé pour enlever l'excès de cuivre et l'excès d'acidité. On perce ensuite le filtre et, à l'aide d'un jet de pissette, on fait tomber la majeure partie du précipité dans un becher. En étalant le filtre sur une lame de verre bien propre, on arrive très facilement à faire tomber dans le becher les dernières traces de précipité adhérentes au filtre. On ajoute alors 6 à 7 grammes d'acide oxalique et la même quantité d'oxalate neutre d'ammoniaque et l'on porte à l'ébullition que l'on maintient jusqu'à l'obtention d'une liqueur parfaitement limpide. L'acide stannique est transformé en oxalate double soluble de même que le cuivre retenu. D'autre part, le phosphate d'étain est soluble dans l'acide oxalique.

La solution, additionnée d'une quantité convenable d'acide oxalique, est électrolysée à la température de 65 ou 70° (E = 3,5 volts à 4 volts I = 0,5 ampère à 0,7 ampère par décimètre carré) pour se débarrasser complètement de l'étain et du cuivre. Ce résultat est obtenu lorsque la liqueur, devenue alcaline, est tout à fait limpide. On lave à courant fermé en recueillant les eaux de lavage qui contiennent le phosphore à l'état de phosphate d'ammoniaque. Le liquide est évaporé pour être réduit à un volume convenable, acidulé par l'acide azotique et le phosphore y est précipité par le molybdate d'ammoniaque en prenant les précautions habituelles. Le précipité, déposé complètement à la température de 50° environ pendant quelques heures, est lavé par décantation à l'aide d'eau azotique à 1 °/₀, recueilli sur filtre taré et pesé après dessiccation à 100°. Le phosphore pour cent s'obtient en multipliant le poids de phosphomolybdate par $\frac{1,63}{p}$, p représentant le poids de la prise d'échantillon.

Remarque. — Le carbonate d'ammoniaque résultant de l'électrolyse de l'oxalate, forme avec l'acide azotique de l'azotate d'ammoniaque ; condition très favorable pour l'obtention du précipité de phosphomolybdate d'ammoniaque.

La méthode se prête aussi facilement au dosage du phosphore à l'état de phosphate ammoniacomagnésien. On ajoute pour cela à la liqueur provenant de l'électrolyse et réduite à un volume convenable, une solution contenant 2 grammes d'acide citrique. La liqueur étant devenue acide, on la neutralise par de l'ammoniaque et on y ajoute, en agitant continuellement, de la mixture magnésienne, puis de l'ammoniaque (environ le tiers du volume de la liqueur). On obtient, dans ces conditions, du phosphate ammoniacomagnésien ne contenant pas un excès de magnésie. On laisse déposer pendant 12 heures, filtre et lave à l'eau ammoniacale jusqu'à complète disparition des chlorures. Le précipité est séché, transformé par calcination en pyrosphosphate de magnésie qui, pour cent, renferme 27,94 de phosphore.

Il est évidemment préférable de doser le phosphore à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque, les quantités de phosphore à doser étant toujours très faibles.

La méthode est simple, d'une exécution facile et rapide. Les résultats en sont très exacts.

RECHERCHES PHOTOGRAPHIQUES

Par **MM. A. et L. Lumière et A. Seyewetz.**

Sur l'altération à l'air du métabisulfite de potasse et du bisulfite de soude.

Nous avons montré dans nos précédentes études (1), comment se comportent les sulfites de soude cristallisé et anhydre, lorsqu'ils sont abandonnés à l'air dans des conditions variables.

Dans le présent travail, nous avons étudié l'action de l'air sur les deux autres dérivés de l'acide sulfureux employés en photographie : le métabisulfite de potasse et le bisulfite de soude.

Namias (2) a signalé récemment que le métabisulfite de potasse $K^2S^2O^5$ qui *cristallise anhydre*, se conserve à l'air sans altération appréciable à l'état cristallisé. La faible diminution de la teneur en acide sulfureux que l'on peut constater au bout d'un temps assez long, ne correspond pas, d'après Namias, à une oxydation, mais à une perte d'acide sulfureux. Il a indiqué, par contre, que les solutions du métabisulfite s'altèrent assez vite, mais moins rapidement pourtant que les solutions de sulfite de soude. Enfin, d'après le même auteur, le bisulfite est beaucoup plus instable à l'air que le métabisulfite de potasse.

Dans l'étude suivante, nous avons recherché l'action de l'air sur le métabisulfite de potasse et sur le bisulfite de soude, non seulement à l'état solide, mais aussi en solution, dans des conditions variables.

A. — Altération du métabisulfite de potasse

1° *Métabisulfite de potasse à l'état solide.*

Nous avons exposé à l'air en couche mince dans des conditions différentes, plusieurs portions d'un même échantillon de métabisulfite de potasse cristallisé. L'une des portions était exposée dans de l'air relativement sec à la température de 15°, l'autre dans une atmosphère très humide également à 15°, une troisième portion était maintenue à la température de 45° et une quatrième à 100°. Chaque portion était titrée par la liqueur d'iode, d'abord au début des essais, puis tous les trois jours en opérant comme nous l'avons indiqué à propos du titrage des sulfites. Dans tous les cas, nous avons obtenu des résultats qui confirment l'opinion émise par Namias : le métabisulfite à l'état solide n'a pas paru subir d'altération appréciable.

2° *Métabisulfite de potasse en solution.*

Nos essais ont porté sur des solutions à 1 %, 2 %, 6 %, 10 % et 20 % contenues dans des flacons de 2 litres à moitié pleins. Pour chaque dilution on avait un flacon bouché et un flacon non bouché.

Les solutions étaient titrées au début des expériences, puis de 3 jours en 3 jours en opérant comme nous l'avons indiqué pour les solutions de sulfite de soude.

Dans le tableau ci-dessous, nous indiquons la quantité de métabisulfite qui s'est oxydée dans les diverses solutions 3 semaines et 6 semaines après leur préparation.

Nature et teneur de la solution métabisulfite de potasse	Durée du contact de l'air	Poids de produit oxydé pour 100 grammes de produit total employé		Poids de produit oxydé dans 100 c. c. de solution en flacon débouché après 6 semaines
		Flacon débouché	Flacon bouché	
Solution à 1 %. . . .	Après 3 semaines. . . » 6 » . . .	22,00 % 56,66 »	11,66 % 28,00 »	0,56 gramme
Solution à 2 %	Après 3 semaines. . . » 6 » . . .	19,66 % 49,00 »	8,5 % 20,0 »	0,98 gramme
Solution à 6 %	Après 3 semaines. . . » 6 » . . .	19 % 45 %	3,5 % 4,0 »	2,70 grammes
Solution à 10 %	Après 3 semaines. . . » 6 » . . .	16,66 % 41,66 »	2,66 % 4,00 »	4,16 grammes
Solution à 20 %	Après 3 semaines. . . » 6 » . . .	12,66 % 32,66 »	0,3 % 1,0 %	6,5 grammes

(1) *Bulletin de la Société française de photographie*, **1903** et *Monit. scient.*, **1904**, p. 343

(2) *Bulletin de la Société suisse de photog.*, **1903**, p. 516 et 518.

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus avec des solutions de même teneur en sulfite de soude anhydre [1] on constate de notables différences.

Ainsi la solution de sulfite anhydre à 1 % conservée en flacon ouvert dans les mêmes conditions que celle du métabisulfite également à 1 % est totalement oxydée après une semaine, tandis qu'il n'y a environ que 22 % du poids de métabisulfite employé qui soit oxydé après un temps 3 fois plus long. Avec la solution à 10 %, les différences quoique beaucoup moins accentuées qu'avec la solution à 1 %, sont encore notablement en faveur du métabisulfite. Après un mois, il y a 98 % environ du sulfite qui sont oxydés, tandis que dans les mêmes conditions, après 6 semaines, il n'y a que 41,66 % de métabisulfite qui ont disparu. Avec la solution à 20 % c'est le sulfite qui s'oxyde moins vite que le métabisulfite. En effet, après un mois, il n'y a que 14 % du sulfite oxydé, tandis qu'il y a au bout du même temps 19 % environ de métabisulfite et 32,66 % après 6 semaines. On voit qu'au point de vue de l'oxydation à l'air l'influence de la concentration des solutions de métabisulfite de potasse est beaucoup moins importante que dans le cas du sulfite de soude.

B. — Altération du bisulfite de soude

1° *Bisulfite de soude cristallisé.*

On a préparé du bisulfite de soude cristallisé en concentrant par évaporation la solution commerciale de bisulfite de soude jusqu'à commencement de cristallisation à chaud en la soumettant à un refroidissement rapide. Les cristaux après essorage sur une brique en plâtre ont été séchés par pression entre des doubles de papier-filtre, puis on a déterminé leur teneur en acide sulfureux. On n'a pas utilisé dans ces essais le bisulfite de soude cristallisé du commerce pour éviter d'employer un produit trop altéré.

On a divisé le produit en deux portions qui ont été exposées en couche mince à la température ordinaire (15°), l'un dans l'air relativement sec, l'autre dans l'air très humide. On a fait tous les trois jours des titrages sur ces produits avec la solution d'iode 1/2 décime normale en opérant sur 100 centimètres cubes de solution à 10 grammes par litre.

Voici les résultats des titrages exprimés en centimètres cubes de liqueur d'iode 1/2 décime normale :

Durée du contact avec l'air	Exposé dans l'air relativement sec à 15°	Exposé dans l'air très humide à 15°
Titrage initial	18,1 centimètres cubes	18,1 centimètres cubes
Après 3 jours	24,0 » »	16,2 » »
» 9 jours	27,2 » »	15,3 » »
» 7 semaines	16,2 » »	14,7 » »

Ces titrages montrent que le bisulfite de soude cristallisé s'enrichit d'abord en acide sulfureux. C'est probablement en perdant de l'eau de cristallisation, car à cet enrichissement correspond un effleurissement des cristaux qui s'accentue de plus en plus. Le produit perd ensuite de l'acide sulfureux, son odeur sulfureuse disparaît, il se transforme probablement en sulfite anhydre d'après l'équation :

$$2\,NaHSO^3 = SO^2 + H^2O + SO^3Na^2$$

On voit, en outre, que dans l'air très humide l'altération est notablement plus rapide que dans l'air sec.

2° *Bisulfite de soude en solution.*

On a expérimenté sur des solutions renfermant respectivement dans 100 centimètres cubes, 1 gramme, 2 grammes, 6 grammes, 10 grammes, 20 grammes, 40 grammes, 100 grammes de la solution commerciale de bisulfite de soude ainsi que sur la solution commerciale elle-même non diluée en employant dans chaque cas 1 litre de solution contenue dans un flacon de 2 litres et en opérant pour chaque dilution en flacon bouché et en flacon débouché.

Des titrages journaliers exécutés comme dans les essais avec le métabisulfite de potasse ont donné des résultats tout à fait comparables à ceux obtenus avec ce composé.

Les solutions de bisulfite paraissent néanmoins un peu plus oxydables que celles de métabisulfite de potasse. Ainsi, la quantité de bisulfite oxydé après 3 semaines en opérant en flacon ouvert est de 37 grammes pour 100 grammes de bisulfite commercial employé dans la solution renfermant 1 gramme de bisulfite de soude commercial dans 100 centimètres cubes.

(1) C'est au sulfite anhydre qu'il convient de comparer ces résultats plutôt qu'au sulfite cristallisé car le métabisulfite de potasse bien que cristallisé est un sel anhydre.

Avec la solution à		2 °/₀,	la quantité de sulfite oxydé est de			34	grammes	environ
»	»	6	»	»	»	32	»	»
»	»	10	»	»	»	29	»	»
»	»	20	»	»	»	23	»	»
»	»	40	»	»	»	11	»	»
»	»	100	»	»	»	5	»	»
Avec la solution commerciale			»	»	»	1,5	»	»

Dans le cas de métabisulfite, ces mêmes nombres étaient de :

23,00 grammes °/₀	de métabisulfite	dans la solution à	. . . . .	1 °/₀
19,66	»	»	»	2 »
19,00	»	»	»	6 »
16,66	»	»	»	10 »
12,66	»	»	»	20 »

Les nombres obtenus avec le bisulfite de soude sont donc notablement plus élevés que ceux obtenus avec le métabisulfite de potasse, mais on remarquera que la solution de bisulfite du commerce ne renferme en réalité que 40 °/₀ de $NaHSO^3$. Si on ramène les solutions à des teneurs comparables en composé sulfitique, on trouve des nombres assez comparables entre eux, mais néanmoins plus faibles pour le métabisulfite de potasse que pour le bisulfite de soude.

Conclusions

L'étude précédente permet de tirer les conclusions suivantes :

1° Le métabisulfite de potasse cristallisé ne s'altère pas sensiblement dans l'air sec ou humide.

2° Les solutions de métabisulfite de potasse conservées au contact de l'air s'altèrent. Cette altération est notablement plus faible que celle des solutions correspondantes de sulfite de soude pour les solutions diluées. L'altération est au contraire plus grande pour le métabisulfite de potasse que pour le sulfite de soude lorsque la concentration atteint 20 °/₀.

3° L'influence de la concentration des solutions sur leur oxydabilité à l'air est beaucoup moins importante avec le métabisulfite de potasse et le bisulfite de soude qu'avec le sulfite de soude.

4° Le bisulfite de soude cristallisé est très altérable à l'air, mais ses solutions se comportent à peu près comme celles du métabisulfite de potasse.

Au point de vue pratique il résulte de notre étude sur l'altération à l'air des divers dérivés de l'acide sulfureux employés en photographie, que pour la préparation des révélateurs, le sulfite de soude anhydre nous paraît devoir être préféré aux autres dérivés de l'acide sulfureux.

Les solutions aqueuses étendues de métabisulfite de potasse, bien qu'un peu moins altérables à l'air que celles de sulfite de soude anhydre, présentent le grave inconvénient de nécessiter au moment du développement une addition supplémentaire d'alcali (en quantité exactement calculée) ce qui, à notre avis, doit faire rejeter au point de vue pratique l'emploi du métabisulfite de potasse comme succédané du sulfite de soude anhydre.

Influence de la nature des révélateurs sur la grosseur du grain de l'argent réduit.

On a admis, jusqu'ici à la suite de plusieurs travaux (1), que le grain de l'argent réduit par les divers révélateurs dans le développement des plaques au gélatino-bromure d'argent, possède une grosseur sensiblement uniforme, quel que soit le révélateur employé.

Abney (2) a trouvé pourtant que le grain de l'argent provenant d'une plaque surexposée est plus fin que celui de cette même plaque posée normalement et que l'addition au révélateur de grandes quantités de bromure alcalin semble augmenter la grosseur de ce grain.

Ayant obtenu avec certaines substances révélatrices peu énergiques des images très transparentes d'une couleur notablement différente de celle des images habituelles, nous avons pensé qu'il pouvait y avoir une relation entre la grosseur du grain de l'argent réduit et la couleur de l'image.

Afin de vérifier l'exactitude de cette hypothèse, nous avons comparé la grosseur du grain de l'argent réduit par les principaux révélateurs connus, non seulement en les utilisant avec leur composition normale, mais aussi en étudiant pour un même révélateur l'influence de son degré de dilution, de la durée de son action, de sa température et de son alcalinité. Nous avons enfin examiné les modifications que déterminent les variations du temps de pose, ainsi que les résultats obtenus suivant qu'on développe très faiblement ou très fortement l'image.

(1) *Eder's Jahrbuch*, **1895**, p. 417. *Bulletin association belge de photographie*, **1893**, n° 11.
(2) *Eder's Jahrbuch*, **1895**, p. 417.

A. — Influence de la nature du révélateur

On a préparé des bains révélateurs ayant la composition la plus habituellement adoptée dans la pratique et avec les substances développatrices suivantes :

Hydroquinone, Acide Pyrogallique, Diamidophénol, Métol, Hydroquinone, Métoquinone, Iconogène, Paramidophénol, Glycine, Edinol, Adurol, Ortol, Hydramine, Pyrocatéchine.

Indépendamment des composés précédents qui comprennent à peu près toutes les substances révélatrices utilisées dans la pratique, nous en avons expérimenté d'autres qui n'ont pas reçu jusqu'ici d'utilisation courante à cause de l'insuffisance de leur énergie révélatrice. Ces substances nous ont paru particulièrement intéressantes en raison de la couleur spéciale que présente l'argent des images qu'elles permettent de faire apparaître.

Ce sont *la paraphénylène diamine* et *l'orthoamidophénol* employés en présence du sulfite de soude seul. Ces substances révélatrices donnent naissance à de l'argent d'une grande transparence dont la couleur est brunâtre à la lumière transmise et grise par réflexion, et qui présente un aspect tout à fait analogue à l'argent des images obtenues dans le développement des émulsions au collodion.

Voici la composition des différents révélateurs que nous avons employés :

Révélateur a l'hydroquinone

N° 1. Hydroquinone	10
Sulfite de soude anhydre	40
Carbonate de soude anhydre	55
Eau	1 000
N° 2. A) Hydroquinone	10
Sulfite anhydre	30
Eau	500
B) Phosphate tribasique de soude	80
Eau chaude	500

Employer 55 centimètres cubes sol. A, 50 centimètres cubes sol. B.

Révélateur a l'acide pyrogallique

N° 1. A) Eau	500
Sulfite anhydre	50
Acide pyrogallique	14
B) Eau	500
Carbonate de soude	50
N° 2. Eau	1 000
Sulfite	100
Phosphate tribasique de soude	90
Acide pyrogallique	40
N° 3. A) Eau	1 000
Sulfite	100
Acide pyrogal.	40
B) Acétone	

Employer 75 centimètres cubes eau, 25 centimètres cubes sol. A, 10 centimètres cubes acétone.

Révélateur a l'iconogène

Sulfite anhydre	30
Carbonate de potasse	30
Iconogène	35
Eau	1 000

Révélateur au métol

A) Eau	1 000
Sulfite anhydre	50
Métol	10
B) Eau	1 000
Carbonate de soude anhydre	10

Employer 50 centimètres cubes sol. A, 25 centimètres cubes sol. B.

Révélateur au métol hydroquinone

A) Eau distillée	400
Métol	2
Sulfite anhydre	20
Hydroquinone	3,5
B) Eau distillée	400
Carbonate de potasse	40

Employer 50 centimètres cubes sol. A, 50 centimètres cubes sol. B.

Révélateur au paramidophénol

Eau	1 000
Sulfite anhydre	75
Lithine caustique	5
Paramidophénol (base libre)	10

Révélateur a l'hydramine

Eau	1 000
Hydramine	5
Sulfite anhydre	15
Lithine caustique	3

Révélateur a l'édinol

Edinol	5	Phosphate tribasique de soude	30
Sulfite anhydre	20	Eau	500

Révélateur a la pyrocatéchine

A) Eau	300	B) Eau	500
Sulfite anhydre	20	Carbonate de potasse	10
Pyrocatéchine	10		

Révélateur a la glycine

A) Eau	1 000	B) Eau	500
Sulfite anhydre	15	Carbonate de potasse	100
Glycine	10	Employer 100 centimètres cubes sol. A, 25 centimètres cubes sol. B.	

Révélateur a l'adurol

Sulfite anhydre	100	Eau	500
Carbonate de potasse	150	Adurol	25

Révélateur au diamidophénol

Eau	1 000	Sulfite anhydre	30
Diamidophénol	5		

Révélateur a la métoquinone

No 1. Eau	1 000	No 2. Eau	1 000	No 3. Eau	1 000
Sulfite de soude	60	Sulfite anhydre	60	Sulfite anhydre	60
Métoquinone	9	Acétone	30	Métoquinone	9
		Métoquinone	9	Lithine caustique	6

Révélateur a la paraphénylène diamine

Eau	1 000	Sulfite anhydre	60
Paraphénylène diamine	10		

Révélateur a l'orthoamidophénol

Eau	1 000	Sulfite anhydre	60
Orthoamidophénol	10		

Avec toutes ces solutions révélatrices on a développé des plaques au gélatino-bromure Lumière, étiquette bleue, provenant d'une même émulsion et possédant, par conséquent, la même grosseur de grain, quant au bromure d'argent initial. Toutes ces plaques impressionnées dans des conditions rigoureusement identiques ont été développées dans les différentes solutions révélatrices précédentes maintenues à la même température (20°) en réglant convenablement la durée du développement pour que toutes les images aient finalement des intensités comparables entre elles.

Toutes ces plaques après avoir été lavées complètement ont été traitées sur une petite portion de leur surface (en choisissant une partie opaque contenant par conséquent beaucoup d'argent réduit) par un peu d'eau chaude de façon à dissoudre la gélatine [1]. La solution gélatineuse bien agitée et renfermant ainsi en suspension l'argent réduit a été utilisée pour faire une préparation microscopique. On a opéré ainsi avec toute la série des clichés précédents correspondant aux divers révélateurs, puis on a photographié les images microscopiques de ces préparations en employant, dans tous les cas, le même grossissement.

Les épreuves ainsi obtenues ont été comparées entre elles et ont fourni les résultats suivants :

1° La grosseur du grain d'argent réduit par les divers révélateurs utilisés dans la pratique, nous a paru sensiblement la même pour tous ces agents de réduction.

2° Les révélateurs à base de paraphénylène diamine ou d'orthoamidophénol et de sulfite alcalin donnent naissance à de l'argent réduit très transparent et de couleur caractéristique dont le grain est beaucoup plus fin que celui engendré par les autres révélateurs.

---

(1) La couche des plaques développées à l'acide pyrogallique étant insoluble on a dû désorganiser la gélatine insolubilisée par chauffage avec une solution d'alcali caustique pour obtenir la préparation microscopique.

B. — Influence du degré de dilution du révélateur et de la durée de son action

Pour étudier l'influence de la dilution du révélateur, on a employé le révélateur normal à l'hydroquinone et au carbonate de soude et celui au diamidophénol. Chacun d'eux a été étendu d'une fois son volume d'eau dans un premier essai et d'un volume d'eau dix fois plus grand dans un deuxième essai. Dans les deux cas on a développé pendant un temps convenable pour amener l'image à la même intensité.

On a également développé des clichés en cuvette verticale en réglant à une heure environ la durée du développement et en utilisant d'une part la métoquinone, d'autre part le diamidophénol avec les formules suivantes :

Développement lent a la métoquinone

Eau	4 litres	Sulfite anhydre	50 grammes
Métoquinone	5 grammes	Bromure de potassium à 10 %.	5 c. cubes

Développement lent au diamidophénol

Eau	2 litres	Sulfite de soude anhydre . .	9 »
Diamidophénol.	3 grammes		

Enfin on a développé dans un même bain à l'hydroquinone (formule normale avec carbonate de soude) deux clichés dont l'un a été retiré du bain de développement et fixé dès que l'image est nettement apparue, l'autre a été développé longuement de façon à obtenir une image très intense. On a recommencé ces mêmes essais en employant le révélateur normal au diamidophénol.

Les clichés obtenus ainsi ont été lavés complètement, puis chacun d'eux a été traité par l'eau chaude comme précédemment pour faire une préparation microscopique qui a été photographiée.

L'examen des micrographies obtenues montre que la grosseur des grains d'argent est sensiblement la même dans tous ces essais, sauf dans le cas du développement lent où le grain paraît légèrement moins gros que dans les autres essais.

C. — Influence de la température et de l'alcalinité du révélateur

On a fait une série d'essais avec deux révélateurs : l'hydroquinone et le diamidophénol, en opérant avec des solutions révélatrices maintenues à diverses températures : 5°, 15°, 25° et 35°, et amenant dans tous les cas l'image à peu près à la même intensité finale. On a examiné, d'autre part, pour une même température, l'influence de la plus ou moins grande alcalinité du révélateur, en augmentant et en diminuant la quantité de carbonate alcalin dans une série d'essais et en ajoutant au révélateur au diamidophénol (formule normale) des proportions croissantes de bisulfite de soude pour rendre le bain acide de façon à augmenter beaucoup la durée normale de développement.

Les clichés obtenus dans ces divers essais ont été traités en vue de l'obtention de préparations microscopiques qui ont été photographiées. Dans aucun cas, on n'a trouvé de différence appréciable entre la grosseur des grains d'argent réduit.

On a essayé également d'ajouter dans le révélateur à la paraphénylène diamine et au sulfite de soude des quantités croissantes de carbonate alcalin. On a constaté que cette addition, en augmentant l'énergie du révélateur, tend à ramener la couleur de l'argent réduit à celle obtenue avec les autres développateurs. L'examen microphotographique des images ainsi développées montre que la grosseur du grain s'accroît à mesure que l'on augmente la quantité de carbonate alcalin jusqu'à ce que l'on ait atteint la teneur normale. La couleur de l'image devient en même temps de plus en plus noire et finit par être comparable à celle que donnent les révélateurs usuels.

On a cherché enfin, si, en supprimant l'alcali dans certains révélateurs, tels que le paramidophénol, l'hydramine et en développant ainsi lentement en présence du sulfite de soude seul, on n'obtiendrait pas une réduction comparable à celles que donnent la paraphénylène diamine ou l'orthoamidophénol. Les résultats n'ont pas été plus modifiés qu'en ralentissant le développement normal au diamidophénol par l'addition de bisulfite de soude. Du reste la couleur de l'argent réduit n'a pas changé.

D. — Influence de la durée de la pose et action des bromures alcalins

On a développé avec deux révélateurs normaux, l'un à l'hydroquinone et carbonate de soude, l'autre au diamidophénol une série de clichés les uns très peu posés, d'autres posés normalement, et d'autres encore surexposés avec des durées de surexposition de plus en plus grandes.

Les images ont été amenées à des degrés d'intensité comparables puis ont été traitées comme dans les essais précédents pour obtenir des préparations microscopiques que nous avons photographiées.

L'examen des photogrammes paraît montrer, comme l'a indiqué Abney, que dans un cliché surexposé le grain de l'argent réduit est très légèrement plus petit que celui d'un cliché normalement posé.

D'autre part, on a développé des plaques exposées dans les mêmes conditions, dans deux révélateurs très sensibles à l'action des bromures alcalins, l'hydroquinone (avec carbonate de soude) et la métoquinone (avec sulfite de soude et acétone (1). Ces révélateurs ont été additionnés de quantités croissantes d'une solution de bromure de potassium à 10 $^0/_0$ variant de 2 à 15 centimètres cubes $^0/_0$ de révélateur. Les images amenées à des degrés d'intensité comparables ont été traitées comme précédemment pour obtenir des préparations microscopiques. L'examen des images micrographiques que donnent ces préparations paraît montrer une très faible augmentation de la grosseur du grain d'argent réduit lorsque le révélateur renferme de quantités notables de bromure alcalin.

Conclusions

On peut tirer des expériences précédentes les conclusions suivantes :

1° La grosseur du grain d'argent réduit par les révélateurs à composition normale utilisés dans la pratique est sensiblement constante.

2° La température des révélateurs, leur concentration, la durée de leur action, ne paraissent pas avoir d'influence sur la grosseur du grain de l'argent réduit.

3° L'excès d'alcali ou de bromure alcalin semble provoquer un accroissement très faible de la grosseur du grain.

4° La surexposition paraît être un des facteurs de la diminution de grosseur du grain d'argent réduit sous l'influence du révélateur.

5° Deux substances révélatrices non utilisées dans la pratique, *la paraphénylène diamine et l'orthoamidophénol*, employées en présence de sulfite de soude seul donnent de l'argent réduit d'une couleur comparable à celle obtenue dans les émulsions au collodion et dont le grain est beaucoup plus fin que celui fourni par les autres substances révélatrices (2).

6° La couleur de l'argent réduit semble être en relation avec la grosseur du grain. Le grain le plus fin correspondant à une couleur gris violacé analogue à celle que présente l'argent réduit dans les émulsions au collodion.

On peut classer comme suit les divers révélateurs par ordre de grosseur croissante des particules d'argent réduit auxquels ils donnent naissance, en les rapportant à quatre types de grosseurs représentés par les planches ci-jointes. Ces planches montrent que le premier type présente avec les trois autres des différences importantes, tandis que ces derniers ne montrent entre eux que de faibles différences.

1er *Type.* — Paraphénylène diamine ou orthoamidophénol en présence de sulfite de soude seul.

2e *Type.* — Paraphénylène diamine ou orthoamidophénol additionnés de sulfite de soude et d'une petite quantité d'alcali carbonaté.

3e *Type.* — Paramidophénol et sulfite de soude seul.

Métoquinone et sulfite de soude seul ou additionné d'acétone.

Paraphénylène diamine additionnée de sulfite de soude et d'une quantité normale de carbonate de soude.

Révélateurs normaux au métol, à l'iconogène ou à l'ortol (formules indiquées plus haut).

4e *Type.* — Révélateurs normaux à l'hydroquinone-métol, à l'hydramine, au paramidophénol, à l'hydroquinone (formules n° 1 et n° 2), à l'acide pyrogallique, à l'édinol, au diamidophénol (même en présence de bisulfite de soude) ou à la métoquinone en présence de lithine caustique (formules indiquées plus haut).

Sur la composition des images argentiques virées avec divers sels métalliques.

Les images photographiques obtenues par développement, sont susceptibles, comme on le sait, d'être virées en couleurs variées au moyen de divers sels métalliques.

Les seuls bains de virage de ce genre utilisés pratiquement sont obtenus avec les sels d'urane, de fer et de cuivre. Jusqu'ici, la composition des images formées par virage avec les sels métalliques précités n'avait pas été déterminée. Nous avons pensé que cette question présentait un certain intérêt et nous nous sommes livrés à l'analyse des images virées avec les sels d'urane, de fer

---

(1) On n'a pas choisi le révélateur à l'acide pyrogallique à cause de la difficulté que présente dans ce cas, l'obtention des micrographies par suite de l'insolubilisation de la gélatine produite par ce révélateur.

(2) Nous avons constaté que la paraphénylène diamine et l'orthoamidophénol ne sont pas les seules substances révélatrices pouvant donner naissance à des images présentant cet aspect spécial et formées par des grains d'argent très fins. Nous avons pu obtenir, en effet, un résultat analogue quoique moins parfait qu'avec la paraphénylène diamine et l'orthoamidophénol, en utilisant dans certaines conditions la plupart des substances révélatrices.

Nous cherchons actuellement à préciser et à généraliser les conditions de formation de ces images d'aspect spécial, dans le but d'essayer d'élucider la théorie de ce phénomène.

et de cuivre. Nous avons, d'autre part, comparé les résultats obtenus à ceux qui découlent des hypothèses les plus vraisemblables qu'on peut faire sur ces réactions.

Parmi les nombreuses formules de virage aux sels d'urane, de cuivre et de fer, qui ont été préconisées et qui, pour un même sel métallique, conduisent à des tonalités très voisines, nous avons choisi celles qui ont été adoptées dans les produits connus dans le commerce sous le nom de *Chromogènes Lumière.* Ce sont des mélanges en poudre pouvant être conservés sans altération et qui renferment les divers réactifs susceptibles de produire le virage dans les meilleures conditions possibles.

Méthode d'analyse. — Dans ces essais, on a soumis à l'action des virages, 12 phototypes ordinaires, 13 × 18 obtenus par développement de plaques Lumière (étiq. bleue) au gélatino-bromure d'argent. Ces phototypes ont été lavés complètement pour éliminer toute trace d'hyposulfite de soude, puis soumis pendant une heure et demie à l'action du bain de virage de façon à produire la transformation de l'argent de l'image d'une façon aussi complète que possible.

Après virage, les plaques ont été lavées jusqu'à élimination complète de l'excès de réactif, c'est-à-dire jusqu'à décoloration complète des parties transparentes de la plaque.

La couche a été ensuite détachée du verre, lavée de nouveau en pressant la gélatine dans un nouet jusqu'à élimination de tout sel soluble, puis séchée et incinérée. Le résidu de l'incinération a été épuisé à l'eau chaude et on a dosé la potasse dans cette solution, à l'état de chloroplatinate. Le résidu, dissous dans l'acide nitrique bouillant, a permis de doser les éléments après les avoir séparés. On a analysé, d'autre part, le résidu insoluble dans l'acide nitrique (chlorure d'argent). Enfin on a vérifié l'exactitude de cette méthode en dosant les éléments du ferrocyanure pur.

Certains résultats douteux ont été contrôlés par une nouvelle analyse faite soit sur des images virées comme ci-dessus, soit sur de l'argent précipité à l'état très divisé (réduit par la formaldéhyde) et mis en contact pendant plusieurs jours avec les bains de virage, puis lavé complètement pour éliminer tout excès de bain de virage (1).

Composition des chromogènes. — Les divers mélanges que nous avons désignés sous le nom de chromogènes renferment tous un composé commun : le ferricyanure de potassium, destiné à réagir sur l'argent en se transformant en ferrocyanure et un sel métallique qui réagit à son tour sur ce ferrocyanure et duquel dépend la couleur de l'image virée. Ce sel est le citrate ferrique pour le virage au fer, le nitrate d'urane pour le virage à l'urane et le chlorure de cuivre pour le virage au cuivre. Ces deux derniers virages sont, en outre, additionnés d'un acide organique destiné à dissoudre le ferricyanure d'argent formé par l'action du ferricyanure de potassium en excès sur le sel d'argent soluble qui prend naissance pendant le virage. Si l'on ne dissolvait pas le précipité de ferricyanure d'argent, il tacherait les blancs de l'image.

Le virage au cuivre est additionné de citrate de potassium destiné à dissoudre le ferricyanure de cuivre insoluble dans l'eau qui se forme par le mélange du sel de cuivre avec le ferricyanure de potassium. La nécessité d'employer le citrate de potassium empêche d'ajouter à ce virage, comme aux précédents, un acide organique, car le ferricyanure de cuivre ne se dissoudrait plus dans le citrate de potassium. C'est pourquoi on emploie un sel de cuivre (chlorure) dont l'acide ne peut pas former de sel d'argent soluble, ni par suite, de ferricyanure d'argent insoluble.

Analyse des images virées. — Avant de procéder à l'analyse des images virées, nous avons déterminé la composition des images traitées par le ferricyanure de potassium seul, afin de rechercher si dans cette opération, qui peut être considérée comme la première phase dans les trois espèces de virage, il se forme du ferrocyanure d'argent pur ou un ferrocyanure double d'argent et de potassium.

Voici les résultats obtenus :

Résultats trouvés $^0/_0$ des métaux contenus dans le mélange			Résultats calculés pour les formules suivantes		
	N° 1	N° 2	K^3, Ag ≡ $(CAz)^6 : Fe$		$Ag^4 \equiv (CAz)^6 : Fe$
Argent	79,38	77,35	Argent	38,43	88,52
Fer	19,22	20,99	Fer	19,93	11,47
Potassium	1,38	1,65	Potassium	41,65	—

(1) Les analyses faites sur de l'argent précipité traité par le ferricyanure de potassium ainsi que par les divers chromogènes n'ont donné des résultats intéressants que dans le traitement avec le ferricyanure de potassium seul. Dans tous les autres cas, la réaction a été très incomplète et on a retrouvé une notable quantité d'argent non transformé.

Ces nombres paraissent indiquer que l'argent se substitue à la presque totalité du potassium et que l'image n'est pas formée par un composé défini, mais qu'elle résulte plutôt d'une réaction incomplète.

On a également analysé le produit de la réaction du ferricyanure de potassium sur de l'argent très divisé, après avoir laissé ce dernier en contact pendant deux jours avec la solution de ferricyanure. On a obtenu les résultats suivants :

Argent	88,66 %
Fer	10,57 »
Potassium	0,76 »

Ces nombres sont très voisins de ceux calculés pour le ferrocyanure d'argent. La réaction a donc été plus complète dans ce cas qu'en présence de la gélatine qui sert de substratum à l'image. On peut donc admettre qu'il se forme du ferrocyanure d'argent.

Voici les résultats trouvés pour l'analyse des images virées avec les trois espèces de virage. Les nombres obtenus ont été rapportés à 100 grammes des métaux contenus dans le mélange. Dans le virage au cuivre, on a obtenu outre les métaux à l'état de ferrocyanure, un résidu important insoluble dans l'acide nitrique qui est constitué par du chlorure d'argent.

	Virage au fer	Virage à l'urane	Virage au cuivre
Fer	67,35	21,89	30,99
Argent	31,89	30,00	36,58
Potassium	0,76	1,22	4,39
Uranium	—	46,89	—
Cuivre	—	—	28,04
	100,00	100,00	100,00

Nota. — Dans l'image virée au cuivre, on a trouvé également du chlorure d'argent qui est resté insoluble dans le traitement par l'acide nitrique. Le poids d'argent contenu dans ce chlorure est un peu supérieur à celui trouvé à l'état de ferrocyanure (120 grammes pour 100 grammes). On n'en a pas tenu compte dans le calcul centésimal de la composition de l'image indiquée ci-dessus.

Si l'on compare les nombres trouvés à ceux qui correspondent aux formules des corps pouvant normalement prendre naissance par l'action du ferrocyanure d'argent (formé dans la première phase du virage) sur les divers sels métalliques constituant les agents proprements dits du virage, on ne trouve aucune concordance avec les chiffres des analyses. Dans tous les cas les nombres trouvés paraissent intermédiaires entre ceux correspondant à deux formules : l'une dans laquelle l'argent est substitué en partie par le métal du sel produisant le virage, l'autre dans laquelle cette substitution est complète. La très faible teneur en potassium trouvée dans les trois espèces d'image étant de beaucoup inférieure à celle qui correspond aux formules renfermant la plus petite quantité possible de ce métal, on peut en conclure qu'on a affaire au résidu d'une transformation incomplète.

Les images virées à l'urane renferment donc de l'uranium, du fer, de l'argent et une petite quantité de potassium. Leur composition paraît correspondre à une formule intermédiaire entre les deux suivantes :

$$\mathrm{Fe : (CAz)^6} \begin{cases} \mathrm{Ag^2} \\ \mathrm{UO^2} \end{cases} \quad \text{et} \quad \mathrm{Fe : (CAz)^6} \begin{cases} \mathrm{Ag\ Ag} \\ \mathrm{UO^2} \\ \mathrm{UO^2\ UO^2} \end{cases} \mathrm{(CAz)^6 : Fe}$$

Les éléments trouvés dans les images virées au fer sont le fer, l'argent et une petite quantité de potassium. Leur composition paraît correspondre à une formule intermédiaire entre les deux suivantes :

$$\begin{matrix} \mathrm{Fe} \\ \mathrm{Ag} \end{matrix} \Big\rangle \mathrm{(CAz)^6 \equiv Fe} \quad\quad \begin{matrix} \mathrm{Fe} \\ \mathrm{Fe} \end{matrix} \Big\rangle \mathrm{(CAz)^6 \equiv Fe}$$
$$\qquad\qquad\qquad | \qquad\quad \text{et} \qquad\qquad\qquad |$$
$$\begin{matrix} \mathrm{Ag} \\ \mathrm{Fe} \end{matrix} \Big\rangle \mathrm{(CAz)^6 \equiv Fe} \quad\quad \begin{matrix} \mathrm{Fe} \\ \mathrm{Fe} \end{matrix} \Big\rangle \mathrm{(CAz)^6 \equiv Fe}$$

Enfin, dans les images virées au cuivre, on a trouvé du cuivre, du fer, de l'argent, une petite quantité de potassium, et enfin une notable proportion de chlorure d'argent libre.

Les résultats de l'analyse permettent de supposer que l'image correspond, sans tenir compte du chlorure d'argent libre, à une formule intermédiaire entre les deux suivantes :

$$Fe : (CAz)^6 \left\langle \begin{matrix} Cu & Cu \\ Cu & \\ Ag & Ag \end{matrix} \right\rangle (CAz)^6 : Fe \quad \text{et} \quad \begin{matrix} Cu \\ Cu \end{matrix} \Big\rangle (CAz)^6 : Fe$$

Sur un nouveau virage au plomb et au cobalt.

En étudiant l'action des solutions renfermant plusieurs sels métalliques sur l'image argentique, nous avons pu obtenir des épreuves colorées en vert, en les traitant successivement par un premier bain de ferricyanure de potassium additionné de nitrate de plomb, puis par une solution de chlorure de cobalt en liqueur fortement acidulée par l'acide chlorhydrique ; l'épreuve n'est soumise à l'action du deuxième bain qu'après avoir été lavée convenablement pour en éliminer toute trace de réactif provenant du premier.

Voici la composition des solutions que nous avons employées :

(1)	Eau	1 000
	Ferricyanure de potassium	60
	Nitrate de plomb	40
(2)	Eau	1 000
	Chlorure de cobalt	100
	Acide chlorhydrique	300

On laisse l'épreuve dans le premier bain jusqu'à ce qu'elle ait complètement blanchi (1), puis on la lave abondamment de façon à obtenir des blancs d'une pureté parfaite. Si elle n'est pas lavée suffisamment après le premier bain, les blancs se colorent dans le deuxième. L'épreuve est plongée pendant une ou deux minutes dans la solution de chlorure de cobalt acide. Elle prend immédiatement un ton vert très brillant sans coloration des blancs. On la lave ensuite pour éliminer l'excès de réactif.

Si l'on examine les réactions susceptibles de se produire dans ces virages, on peut supposer que, dans la première phase, il se forme un ferrocyanure double d'argent et de plomb, d'après l'équation suivante :

$$\begin{matrix} K^3 \equiv (CAz)^6 \equiv Fe \\ | \\ K^3 \equiv (CAz)^6 \equiv Fe \end{matrix} + Pb\,(AzO^3)^2 + Ag = \left(\begin{matrix} Ag^2 \\ Pb \end{matrix} \Big\rangle (CAz)^6 = Fe \right)^2 + AzO^3K$$

Si la substitution du plomb est plus complète on peut avoir successivement les composés :

(1) $$\begin{matrix} Fe \\ Fe \end{matrix} \Big\rangle \begin{matrix} (CAz)^{12} \\ \| \\ Ag^2 \end{matrix} \left\langle \begin{matrix} Pb \\ = Pb \\ Pb \end{matrix} \right.$$

(2) $$Fe : (CAz)^6 \left\langle \begin{matrix} Pb \\ Pb \end{matrix} \right.$$

Dans la deuxième phase de la réaction, le ferrocyanure double de plomb et d'argent donne, avec le chlorure de cobalt, des chlorures d'argent et de plomb et le cobalt se substitue en partie au plomb et à l'argent. On a donc finalement une image qui renferme du plomb, de l'argent, du fer et du cobalt à l'état de ferrocyanure ainsi que des chlorures d'argent et de plomb. On peut, par exemple, représenter la réaction par l'équation suivante :

$$\begin{matrix} Ag^2 \\ Pb \end{matrix} \Big\rangle (CAz)^6 : Fe^2 + 2\,CoCl^2 = \begin{matrix} Co \\ Fe \end{matrix} \Big\rangle (CAz)^6 \left\langle \begin{matrix} Pb \\ Ag\;Ag \end{matrix} \right\rangle (CAz)^6 \left\langle \begin{matrix} Co \\ Fe \end{matrix} \right. + 2\,AgCl + PbCl^2$$

La réaction se poursuivant, on peut supposer que le cobalt tend à se substituer totalement à l'argent et au plomb pour donner finalement le composé suivant :

$$Fe : (CAz)^6 \left\langle \begin{matrix} Co \\ Co \end{matrix} \right.$$

(1) Il faut employer des images très fortement développées si l'on veut avoir des tons verts vigoureux.

Pour vérifier ces hypothèses, on a fait l'analyse des images après le premier virage dans le ferricyanure de potassium additionné de nitrate de plomb.

On a trouvé les résultats suivants :

	Résultats trouvés pour 100 grammes des éléments
Plomb	71,3
Argent	15,65
Fer	13,04
Potassium	0,0008

Résultats calculés pour les formules suivantes

(1) $\begin{matrix} Fe \\ Fe \end{matrix} > (CAz)^{12} \underset{\underset{Pb}{||}}{} < \begin{matrix} Ag^2 \\ = Pb \\ Pb \end{matrix}$ (2) $Fe = (CAz)^6 \ll \begin{matrix} Pb \\ Pb \end{matrix}$

	(1)	(2)
Plomb	65,4	88,08
Argent	22,7	11,91
Fer	11,8	—
Potassium	—	—

Les résultats trouvés paraissent indiquer que l'image virée au ferricyanure de potassium et au nitrate de plomb, à une composition voisine de la formule (2), mais renferme pourtant plus de plomb et moins d'argent. Cette composition serait donc intermédiaire entre celle correspondant à la formule (1) et celle de la formule (2) où il y aurait substitution totale du plomb à l'argent :

$$Fe : (CAz)^6 \ll \begin{matrix} Pb \\ Pb \end{matrix}$$

L'analyse des images virées d'abord au ferricyanure de potassium et au nitrate de plomb, puis au chlorure de cobalt, a été faite dans les mêmes conditions que celles des autres images virées précédemment.

On a obtenu une quantité importante de chlorure d'argent (plus du double de celle trouvée dans le dosage de l'argent du ferrocyanure) qui est restée insoluble dans l'acide nitrique. Voici les nombres trouvés pour l'analyse des éléments solubles dans l'acide nitrique. L'argent a été dosé à l'état de chlorure, le plomb et le cobalt à l'état de sulfure, le fer à l'état d'oxyde.

	Résultats trouvés dans 100 grammes des éléments
Cobalt	42,24
Fer	23,29
Plomb	17,34
Argent	16,36
Potassium	0,25

Résultats calculés pour les formules

$(CAz)^6 \begin{matrix} \diagup Pb \diagdown \\ \diagdown AgAg \diagup \end{matrix} (CAz)^6$, avec Co Fe sous le premier $(CAz)^6$ et Co Fe sous le second $\quad\quad Fe = (CAz)^6 \ll \begin{matrix} Co \\ Co \end{matrix}$

Cobalt	18,07	51,30
Fer	17,15	48,68
Plomb	31,69	—
Argent	33,07	—
	—	—

En comparant les résultats trouvés à ceux calculés, en supposant que le cobalt se soit substitué au plomb et à l'argent, on ne trouve pas de formule vraisemblable concordant avec la composition centésimale trouvée.

On peut supposer que les réactions sont partielles et que la composition trouvée correspond à une substitution incomplète des métaux. Néanmoins, ces résultats sont insuffisants pour permettre de faire des hypothèses assez certaines sur la constitution des images virées au plomb et au cobalt.

SUR UN VIRAGE BLEU PAR CATALYSE DES IMAGES PHOTOGRAPHIQUES

Par le **Prof. R. Namias**

On connait la réaction à laquelle donne lieu une solution d'acide molybdique en présence des réducteurs : la liqueur prend une très belle coloration bleue. Cette réduction on peut l'obtenir aisément en ajoutant à une solution chlorhydrique d'acide molybdique du zinc métallique, ou en dissolvant l'acide molybdique dans l'hyposulfite de soude à chaud.

Si à une dissolution nitrique ou chlorhydrique d'acide molybdique on ajoute un sulfite alcalin en excès on a une liqueur qui peu à peu devient bleue surtout à la lumière.

Si dans une telle liqueur on plonge une image obtenue sur papier au bromure on voit l'image prendre peu à peu une coloration bleue, au commencement c'est une nuance qui se produit, mais en 10 ou 15 minutes on obtient une coloration bleue intense. Après lavage et dessiccation on obtient des épreuves d'une couleur bleue violette très agréable et sans comparaison meilleure que celle qui donne le virage bleu au ferrocyanure de fer. L'image se renforce dans le même temps. Voilà la solution que j'emploie. Je dissous 10 grammes d'acide molybdique dans 50 centimètres cubes d'ammoniaque étendue (1 partie d'ammoniaque concentrée et 1 partie d'eau). Cette solution est versée dans 100 centimètres cubes d'acide nitrique étendu (1 partie d'acide à peu près 1,4 de dessiccation et 1 partie d'eau.) On ne peut pas faire l'inverse c'est-à-dire verser l'acide dans la solution ammoniacale, car on précipiterait l'acide molybdique. La solution ainsi obtenue se conserve indéfiniment. Pour l'usage on prend :

Solution molybdique	50 centimètres cubes		
Eau	150	»	»
Métabisulfite de potassium	10 grammes		

dans cette liqueur à peine préparée on plonge l'épreuve au bromure mouillée avant dans l'eau et on la laisse jusqu'à obtention de la coloration désirée.

J'ai cherché à établir la cause qui produit ce virage et il me semble qu'il s'agit d'une action catalytique de l'argent de l'image sur le bain, lequel se trouve dans un état d'équilibre assez instable.

Or, la présence de l'argent facilite la réduction de l'acide molybdique et le composé de réduction se fixe sur l'image. Que l'argent ne prenne pas part à la réaction je le déduis du fait que la copie virée ne contient aucun sel d'argent. En effet, l'hyposulfite ne modifie nullement l'image et l'argent n'est dissous que par un mélange d'hyposulfite et ferrocyanure de potassium.

Ce traitement laisse une image bleue peu intense.

Le composé bleu qui donne le virage diffère du ferrocyanure ferrique en ce qu'il est très stable et les épreuves ainsi virées ont, comme j'ai dit, un aspect très agréable.

A une large application de cette méthode de virage s'oppose toutefois encore une difficulté. Il est difficile d'avoir du blanc pur surtout en poussant le virage jusqu'à obtenir les tons bleus décidés, et à la lumière intense la coloration des blancs augmente encore. Un lavage très prolongé ne suffit pas à éliminer les substances restées dans toute la couche. Le traitement avec les acides ne présente pas d'avantage et le traitement avec les alcalis produit aussi la décomposition de la substance bleue de l'image.

Bien que cette méthode de virage soit encore imparfaite, j'ai voulu toutefois la faire connaître non seulement parce qu'elle semble très intéressante au point de vue scientifique, aucune autre méthode de virage par action catalytique n'étant connue, mais aussi parce que, surtout dans les photographies de sujets maritimes, elle peut dans certains cas donner des effets très beaux comme je l'ai constaté, une coloration générale bleue, n'ayant pas souvent un effet nuisible dans des sujets de ce genre.

TERRES RARES

Modification à la Méthode de séparation à l'acide chromique, employable vis à vis des éléments de la cérite.

Par M. C. Richard Böhm.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XV, 1282).

La préparation des terres rares exemptes d'autres éléments présente de grandes difficultés. Quand on fait abstraction du cérium, du thorium et du zirconium, on voit qu'il n'y a aucun terme caractéristique, dans l'état actuel de la science, sur lequel on puisse baser une méthode de séparation. En mettant à profit la solubilité différente de quelques sels et la basicité des terres on a pu, en fractionnant, obtenir finalement des produits dont la quantité n'est pas en rapport avec la quantité de matière prise au départ. La méthode de séparation donne en général des produits terminaux formés de mélanges plus simples que la matière première au départ, de sorte qu'il faut arriver à combiner d'autres méthodes. Cette séparation ne peut s'effectuer qu'en abandonnant les fractions intermédiaires et on sait, par une vieille expérience, que dans ces matières il n'est pas possible de tenter à nouveau un fractionnement. On a remarqué du reste que la facilité avec laquelle un mélange final se laisse séparer, augmente avec le nombre des opérations.

Sans aucun doute une méthode exacte applicable à la séparation des terres rares nous fait encore défaut et, parmi les procédés les plus utilisés, pas un n'est assez sûrement perfectionné ; on se demande quelle dépense de temps et de courage il faut effectuer pour isoler une seule de ces terres.

Plusieurs des expérimentateurs, dont le nom est étroitement lié aux plus importantes découvertes réalisées dans cette partie, ont consacré la plus grande partie de leur vie à une étude approfondie des méthodes de séparation. Marignac avait entrepris tout d'abord des expériences précises sur la solubilité des différents sels des terres rares et, dans ces dernières années, Brauner (1) fit de nombreuses déterminations de solubilité des sulfates et des oxalates, ainsi que Muthmann et Rœlig (2). Plus les différences de solubilité sont grandes plus l'on arrive rapidement au bout par des cristallisations répétées ; avec une solubilité moyenne, le travail est extraordinairement facilité. Il semble, au moins dans la plupart des cas, que les méthodes de séparation qui reposent sur des recristallisations d'un sel des terres rares présentent un avantage sur les méthodes basiques. Les vues sont cependant partagées là-dessus, du moins les méthodes proposées dans ces dernières années pour la séparation des métaux de la cérite sont aussi bonnes que les méthodes basées exclusivement sur les recristallisations. W. Muthmann et R. Böhm (3) ont fait connaître il y a deux ans, un procédé de séparation qui conduit extraordinairement vite au but et utilise le fractionnement des mélanges de terres. On trouva que les chromates neutres des terres rares sont plus difficilement solubles, sans exception, que les sulfates correspondants.

En une semaine à peine on a pu arriver en partant d'un mélange commercial de terres yttriques « Yttrium oxydatum purum » à obtenir 15 % de l'yttria à l'état de pureté. On pourrait considérer cela comme un très bon résultat car les méthodes utilisées auparavant conduisent, comme on le sait, au but très lentement.

Naturellement on pourrait par des recherches préliminaires longues et laborieuses arriver à déterminer les conditions les plus avantageuses pour la séparation.

Comme on le verra plus loin l'idée de se servir des chromates des terres rares pour une séparation n'est pas neuve.

N. J. Berlin (4) en 1835 observait avec le chromate d'yttria, qui est facilement soluble et fusible, qu'une solution de ce sel dissolvait de l'yttria. En chauffant il obtint un sel basique alors que le sel neutre restait en solution. Evidemment pour lui il avait séparé en quelque sorte l'yttria en ses composants ce que Berlin aurait dû éviter d'après les données que l'on avait alors sur cette terre.

Pattinson et Clark (5) chauffèrent à 110° le mélange des chromates de la cérite ; en opérant ainsi le cérium restait sous forme insoluble tandis que les autres chromates ne subissaient pas de modifications. En ajoutant de l'eau chaude les autres terres se dissolvaient en laissant le cérium.

La méthode ayant été employée quantitativement il est assez extraordinaire que les résultats trouvés à l'analyse n'aient pas été cités. (Voir aussi la dissertation d'Alexander Brauell, Iena, **1875** ; L. M. Dennis et B. Dales, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, XXIV, 400 et *Chem. Centralblatt*, **1902**, I, 1395).

G. Bricout (6) a observé une oxydation électrolytique du cérium en utilisant une solution faiblement acide de chromates des terres cériques, tandis que G. Krüss et A. Loose (7) obtenaient du didyme en précipitant une solution d'hydrates des terres rares par le chromate de potassium.

(1) *Journ. Chem. Soc.*, **1898**, LXXIII, 951.
(2) *Zeits. anorg. Chemie*, XVI, 450 et *Ber.*, XXXI, 1718.
(3) W. Muthmann et Böhm. — *Ber. Chem. Ges.*, **1900**, 42 ; *Chem. Centralblatt*, **1900**, I, 397.
(4) **1835**, *Kongl. Sv. Akad. Handl.* 212 ; *Berz. Iahresbericht*, **1837**, 139.
(5) *Chem. News*, XVI, 259 ; *Zeits. anal. Chem.*, **1868**, VII, 249 ; *Zeits. f. Chem.*, **1868**, 191.
(6) Bricout. — *C. r.*, **1894**, CXVIII, 145 ; *Centralbl.*, **1894**, I, 408.
(7) *Zeits. anorg. Chem.*, **1893**, III, 103 et Anton Loose. — *Dissertation*, Université de Munich, **1892**, 16.

Cette méthode fut proposée pour la préparation de l'yttria en partant de la solution des sulfates [1]. De même Dennis et Dales essayèrent d'utiliser le chromate de potassium pour la séparation des terres rares.

L'action de l'acide chromique sur les sels de thorium, zirconium, cérium, lanthane et didyme a été étudiée par Ludwig Haber [2] qui trouva qu'il précipitait le thorium et le zirconium, mais non le cérium, le lanthane et le didyme.

Le bichromate de potassium ne donne pas de précipité avec une solution de chlorure de thorium; ceci fut remarqué déjà par Chydénius [3] en 1861.

Bientôt après la publication de Muthmann et Böhm, Muthmann et Baur [7] purifièrent de l'azotate de thorium commercial à l'aide de la méthode à l'acide chromique modifiée. A la suite vinrent les travaux de Baur [4], Marc [5], Hofer et Weiss [6], Postius [7] (collaboration avec Muthmann), puis de K. A. Hoffmann et F. Zerban [8].

Les élèves de Muthmann furent amenés à travailler sur des mélanges de terres yttriques, presque exclusivement, et ils arrivèrent aux mêmes conclusions que Muthmann et Böhm.

En fractionnant du chromate de didyme Muthmann et Stützel [9] avaient déjà prouvé, en 1899, que l'on arrive bientôt à une fraction dans laquelle on voit très nettement les lignes de l'Erbium.

D'après Hofmann et Zerban les préparations de thorium de la bröggerite gagnent en radioactivité par précipitation fractionnée au moyen du chromate de potassium; l'activité s'accumule dans les fractions les plus facilement précipitables.

Weiss a pu, en appliquant la méthode à l'acide chromique à du néodyme qui renfermait de grandes quantités de terres yttriques et du praséodyme, éliminer toutes ces impuretés.

Avant de travailler en collaboration avec le professeur Muthmann sur la séparation des terres de la gadolinite, je m'étais occupé de l'obtention du néodyme à l'état de pureté. Après avoir essayé sans succès les méthodes que l'on avait proposé pour cela, j'essayais de modifier la méthode au chromate de Krüss et j'arrivais tout de suite à une purification extrêmement rapide de l'yttria.

L'adaptation de cette méthode aux éléments de la cérite sera décrite avec détail et je récapitulerai les manipulations en même temps.

En ajoutant à une solution neutre des terres de la cérite, et de la gadolinite une solution de chromate de potassium on obtient des précipités (en opérant en liqueur diluée) qui, après lavage suffisant, sont complètement exempts d'alcalis; quand ils sont cristallins ils correspondent à la formule générale $R^2(CrO^4)^3 + nH^2O$. La teneur en eau varie, comme il n'y a pas autrement lieu de s'y attendre, avec la température et la nature des métaux; les chromates existent la plupart du temps avec 8 molécules d'eau, mais il existe certainement d'autres hydrates, comme pour les sulfates, qui n'ont pas été étudiés suffisamment.

Ces chromates neutres des terres rares offrent, comme je l'ai trouvé, un excellent moyen de séparation de ces mélanges de terres. J'ai pu arriver très rapidement, en utilisant la précipitation fractionnée par le chromate de potassium, à une séparation qui, par les méthodes que l'on employait autrefois, n'aurait pu être obtenue qu'avec beaucoup de ténacité et en employant une grande quantité de matières. J'ai pu me rendre compte d'un fait assez extraordinaire; c'est que l'on arrivait bien plus vite au but quand on traitait les bichromates facilement solubles par le chromate jaune.

Quand on veut fractionner les mélanges de terres qui, comme l'oxalate de cérium et l'oxyde d'yttrium commerciaux, se composent de mélanges de terres rares il est bon d'observer un certain nombre de règles qui quoique semblant sans importance ont leur influence, quand il s'agit d'obtenir une séparation sur de grandes quantités. Dans tous les cas des expériences préliminaires nombreuses, indiquent qu'il faut se placer dans les conditions suivantes pour arriver à une séparation aussi rapide que possible :

1° *Les solutions des sels des terres tout comme les solutions de chromate de potassium doivent être fortement diluées;*

2° *La liqueur, pendant toute la durée de la précipitation ne cessera pas de bouillir vigoureusement;*

3° *Le précipité, pendant qu'il se produit, doit être très divisé, l'on devra l'agiter de manière à le maintenir tout le temps en contact avec le liquide.*

Pour remplir ces conditions j'avais adopté pour mes expériences le dispositif suivant :

Les liqueurs à précipiter étaient chauffées dans de grandes cornues tubulées jusqu'à l'ébullition et l'on y envoyait un violent courant de vapeur. Pour éviter des projections on maintenait le col de la cornue relevé. En plus du tube amenant le courant de vapeur, un second tube pénétrait dans la cornue par la tubulure. Il servait à introduire la solution de chromate dont on modérait l'écoulement par un robinet. Ce tube était placé de manière à ce que chaque goutte n'opérait qu'une précipitation aussi faible que possible; le mouvement d'agitation du liquide en amenait la répartition dans toute la masse. Des ballons à col court peuvent être également employés; ils sont moins fragiles. Il me semble que le dispositif à goutte employé par Muthmann dans ces derniers temps présente un réel avantage; il forme un pulvérisateur placé à la partie supérieure du tube à vapeur, ce qui permet une répartition de la

(1) *C. r.*, **1896**, CXXII, 573.
(2) *Monatshefte*, **1897**, XVIII, 688.
(3) *Kemisk undersökning af Thorjod och Thorsalter*, Helsingfors; *Pogg. Ann.*, **1863**, (2) CXIX, 53.
(4) *Ber. Chem. Ges.*, **1900**, XXXIII, 2028; *Centralbl.*, **1900**, IV (2), 420.
(5) *Ber.*, **1900**, 1756.
(6) *Ber.*, **1902**, XXXV, 2382.
(7) *Lieb. Ann.*, **1902**, CCCXX, 268.
(8) *Dissert.*, Polytechnikum, Munich, **1902**, 12.
(9) *Ber.*, **1902**, 531.

solution de chromate. Afin d'opérer toujours dans les mêmes conditions, après chaque fractionnement on ramenait la liqueur au volume primitif par évaporation.

Les premières expériences furent conduites de manière à faire tomber goutte à goutte la solution de chromate dans la liqueur remuée par un agitateur ; j'essayais également, pour chaque expérience, d'introduire la quantité de chromate calculée d'un seul coup et d'amener le précipité à la division voulue par ébullition et agitation. Mais il arriva qu'ainsi dans les deux cas la séparation ne s'effectuait pas aussi nettement qu'en suivant la méthode précédemment indiquée. Ce que l'on pouvait gagner en temps était à nouveau perdu par la nécessité de recommencer les opérations plusieurs fois. L'introduction du liquide goutte à goutte est particulièrement importante car les chromates se précipitent amorphes et ne deviennent pas cristallins même quand on les maintient à l'action de la chaleur pendant plusieurs heures. Meyer et Koss ont utilisé plus tard ce mode opératoire pour leur méthode à l'acétate de magnésium (Ber., **1902**, 676).

S'agit-il d'une matière renfermant de l'yttrium et dont le fractionnement soit très avancé, par l'addition de la quantité calculée de solution de chromate de potassium on n'obtient pas de précipitation. Par évaporation il se dépose le précipité caractéristique jaune d'or, formé de cristaux en forme d'aiguilles prismatiques. Une semblable matière se fractionne très bien dans une capsule de porcelaine dans laquelle on introduit la solution et la quantité de chromate, puis que l'on chauffe suffisamment longtemps pour que le précipité produit soit en rapport avec la quantité jugée suffisante pour un fractionnement.

Les oxydes dont il s'agit sont mêlés avec trois fois leur poids, environ, d'acide chromique exempt d'acide sulfurique et introduits par petite quantité dans une quantité d'eau pas trop considérable. Le tout est chauffé, en agitant, dans une capsule de porcelaine jusqu'à former une bouillie claire et alors on étend d'eau jusqu'au volume voulu. Il reste presque toujours un gros précipité de chromate basique de cérium que l'on filtre. Une fois que le filtrat additionné de potasse caustique ou de chromate de potassium commence à se troubler on peut procéder au fractionnement.

Les quantités dont je suis parti étaient de 1400 grammes par cornue et après chaque fractionnement la liqueur était portée à 6 litres. La matière était formée d'oxydes de la monazite pauvres en cérium, autrement dit de *cerium oxalicum médicinale*, auquel on avait enlevé la majeure partie de son cérium sous forme de nitrate de cérium ammoniacal.

Fractionnements	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XVI	XVII	XVIII	XIX
Chromate de potassium . . .	200	200	100	100	100	100	100	100	100	50	50	50	50	50	50	25	Excès de chromate de potassium	Excès de lessive de potasse

Les solutions de chromate étaient à 10 % de la fraction I à la fraction IX, à 5 % de la fraction X à XVI, et à 2,5 % pour la fraction XVII.

Une autre fois j'ai fractionné le contenu de trois cornues menées parallèlement et j'ai réuni les liqueurs une fois que la plus grande partie des oxydes dissous a été précipitée. Les dernières fractions, qui renferment les enrichissements de la terre inconnue λ 475, λ 460 et λ 433 en outre des terres yttriques et du néodyme avec λ 469, furent utilisées avantageusement comme matière d'extraction pour de nouveaux fractionnements.

Cornues I, II et III

Fractionnements	I	II	III	IV	V	VI
Chromate de potassium	200	200	200	200	200	100

Après avoir fractionné le contenu de chacune des trois cornues comme cela est indiqué ci-dessus, on réunit les liqueurs et par évaporation on les ramena à 6 litres ; une grande partie du bichromate de potassium cristallisa par ce fait. J'effectuais les précipitations suivantes comme il suit :

Fractionnements	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Chromate de potassium	100	100	100	50	50	50	50	50	50

Le contenu des cornues fut alors partagé et on remplit deux cornues avec 6 litres chacune de ces liqueurs fractionnées. Afin d'opérer sur des liqueurs étendues on leur ajouta de la solution de chromate à 2,5 % tandis que dans les fractionnements antérieurs on s'était servi de liqueurs à 5 %.

Le tableau suivant indique comment le fractionnement fut poursuivi.

La fraction III laissait voir au microscope des aiguilles prismatiques bien formées biréfringentes et de petits agrégats de cristaux biréfringents qui s'étaient agglomérés à de gros amas mais se trouvaient isolés. Les fractions III et II donnaient surtout des agrégats, tandis que dans la fraction VI on remarquait deux formations de cristaux différentes. L'une brun foncé se composait de petits agrégats, fortement adhérents aux parois de la cornue et l'autre jaune clair ayant un éclat soyeux, nageant sur les

(1) *Ber. Chem. Ges.*, **1899**, XXXII (3), 2660.

premiers, mais visibles en moindre quantité. En évaporant la liqueur surnageante, la modification jaune clair seule a pris naissance ; elle était formée d'aiguilles prismatiques déliées à extinction longitudinale. Par décantation j'ai pu séparer facilement des précipités les deux modifications ; la modification brune se déposait rapidement au fond du vase tandis que les cristanx jaunes restaient en suspension.

Fractionnement	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Chromate de potassium .	50	50	50	50	50	50	Excès de chromate	Excès de lessive de potasse
Quantité d'oxyde obtenue	54	45	44	43,5	37	32,5	36,5	5,3
Couleur de l'oxyde. . .	brun	brun	brun	gris brun	brunâtre	Deux cristallisations différentes ont donné un oxyde brun clair et un oxyde brun	jaune brunâtre (Terbium !)	jaune clair
Couleur de l'oxalate . .	rose	rose	rose	rose foncé	rose	rose clair	rose d'erbium	blanc

On isola, pour des recherches ultérieures, de ces matières décantées :

a) Modification jaune clair, chromate jaune volumineux formé de petites aiguilles prismatiques jaunes 1,3 gr. ; l'acide oxalique donnait un oxalate jaune rose qui, par calcination, laissait un résidu de 0,51 gr. d'oxyde brun jaune. Le chromate renfermait donc 39,2 % d'oxyde ;

b) Modification foncée formée de croutes cristallines brunes, composées de petits agrégats cristallins bi-réfringents, 5 grammes de chromate ont donné 1,5 d'un oxyde brun foncé, soit 30 %.

L'oxalate était d'une belle couleur rosée, ayant une forte teneur en néodyme, ce que confirmait l'examen spectroscopique. Dans la modification jaune il y avait des terres yttriques, le spectre était faible sans trace de lanthane ; celui-ci, par suite de la méthode employée, s'était accumulé dans les premières fractions et comme les chromates des terres yttriques, possèdent une solubilité relativement grande, ils se trouvaient dans les solutions. Que cela corresponde aux variations d'eau d'hydratation et de composition des chromates, ceci n'est pas à supposer car les conditions de température et les autres conditions étaient les mêmes dans les deux cas. La teneur variable en oxyde des chromates s'explique par l'inclusion de terres ayant un équivalent petit ou grand, ce que Muthmann et Böhm [4] ont déjà vérifié au sujet des terres yttriques.

Dans la septième fraction avec 50 grammes de chromate de potassium il ne se produisait plus le moindre précipité. La liqueur fut ramenée à 3 litres par évaporation et additionnée de 500 grammes de chromate de potassium. Le précipité qui se forma était très volumineux, jaune clair, amorphe ; il donna 36,5 gr. d'un oxyde brun clair dont la couleur était attribuable au Terbium en grande partie. Avec le spectroscope je pouvais constater une rétrogradation de l'intensité du spectre dans les anciennes portions, quoique le spectre du néodyme fût encore visible. Les bandes de l'erbium se montraient pour la première fois, tandis que celles du samarium se manifestaient fortement dans la fraction VI. On pouvait seulement percevoir λ 481, 2, λ 444 dans la fraction VI, alors que λ 475 et λ 469 se manifestaient énergiquement ; λ 433 et λ 460 étaient plus intenses dans cette même préparation, par contre toutes les autres bandes précitées, à l'exception de λ 469 et λ 475, ne se montraient plus dans la fraction VII.

Après que le chromate de potassium ne produisait, même en excès, plus de trouble dans la liqueur, on ajouta de la potasse jusqu'à transformation du chromate en chromate neutre, ce qui fût facile à reconnaître par la production d'une coloration jaune.

Le précipité d'oxyde hydraté, de coloration sale, fût dissous dans l'acide chlorhydrique, après plusieurs lavages, réduit par l'alcool et donna après cinq précipitations par l'acide oxalique 5,3 gr. d'un oxyde tout à fait jaune clair ne montrant aucun spectre. Muthmann et Baur [1] étudièrent cette préparation et à l'aide de la luminescence cathodique ils conclurent à un mélange d'yttrium et de gadolinium, dans lequel ce dernier corps dominait.

Une fois que E. Wiedemann et G. C. Schmidt [2] eurent étudié la luminescence des corps inorganiques et des solutions solides suffisamment et qu'ils eurent vérifié les données fournies par E. Goldstein [3], que la présence d'un oxyde coloré provoque la luminescence intensive, Marc étudia l'influence des terres rares colorées (néodyme, praséodyme, erbium et samarium) sur les terres incolores.

Les oxydes et les sels incolores d'yttrium, de gadolinium et de lanthane n'ont pas de spectre de luminescence, mais dans certaines circonstances déterminées les terres colorées : néodyme, erbium et praséodyme, en possèdent un, de sorte que l'essai opéré sur mes derniers fractionnements à l'acide chromique, concernant l'yttrium et le gadolinium, doit revenir en question.

Mais comme Marc s'était servi comme matière première pour ses préparations renfermant du gadolinium des derniers fractionnements à l'acide chromique et comme l'yttria, d'après les recherches récentes de Muthmann et Böhm, s'était accumulé dans les dernières fractions, on est amené à supposer bien justement que l'oxyde jaune clair est composé d'un mélange de ces deux terres incolores.

---

(1) *Loc. cit.*
(2) *Ber. chem. Ges.*, **1900**, 1758.

Les derniers fractionnements chromiques servirent de matière première pour des séparations ultérieures et sont à considérer relativement comme des fractions de tête. Leurs oxydes sont indiqués par A dans les tables.

Pour la séparation ultérieure de ces fractions les tableaux suivants donneront des indications suffisantes.

Remarques concernant les tableaux. — Les oxydes de la matière première A furent dissous dans l'acide chromique et dans des rapports choisis pour opérer avec une grande dilution. Un litre renfermait toujours 25 grammes d'oxyde. Chaque fraction fût traitée avec 500 centimètres cubes d'une solution de chromate de potassium à 2 %, car plusieurs essais m'avaient montré que ce rapport était le plus favorable. Avec cette quantité de chromate de potassium, il ne se précipita plus enfin de terres rares ; il y avait un excès de ce sel environ 6 à 7 fois. Le reste des terres qui se trouvaient encore en solution, je le précipitais avec une lessive de potasse. En évaporant la liqueur fractionnée jusqu'à la ramener au volume primitif, il se forma encore un précipité, ce qui indiquait une séparation ultérieure ; on l'indiqua par B dans les tableaux.

Les liqueurs de comparaison pour le spectroscope étaient des solutions d'azotates neutres le plus souvent à 25 %, dans le cas où les quantités moindres d'oxyde ne le permettaient pas, à 10 %. Le diamètre des verres à expériences employés pour cela était de 16 millimètres. L'appareil spectroscopique avait été construit par Krüss avec un simple prisme à 60°, la dispersion de 4°,18'. Avec un prisme de comparaison, on projetait les deux spectres l'un au-dessus de l'autre ; de cette manière on pouvait apprécier les différences des fractions. La courbe de mon appareil doit être juste, car les mesures opérées, par moi, concordent avec celles d'autres expérimentateurs (Schottländer, Forsling, Thalen, Soret, Krüss et Nilson, etc.).

L'appréciation de l'intensité est naturellement purement subjective, mais les tableaux peuvent toujours servir à se rendre compte de la marche du fractionnement. La détermination de la couleur des chromates, oxalates et oxydes est naturellement aussi subjective parce que les tables de coloration de Radde n'étaient malheureusement pas à ma disposition. Comme les oxydes subissaient, en moyenne, une calcination de trois heures, on peut, de ce qu'ils fonçaient ou s'éclaircissaient, tirer des conclusions en ce qui concerne leur fractionnement. Pour les terres qui ont un spectre d'absorption la colonne des *résultats spectroscopiques* donne en ce qui a trait aux diminutions ou augmentations des renseignements suffisants. La quantité des chromates et oxydes fut déterminée sur une balance de pharmacien, qui avait des qualités suffisantes, car dans toutes les fractions traitées la plus petite perte que j'ai eue était de 3 à 5 %. Il est nécessaire de remarquer que pour un fractionnement plusieurs opérations sont nécessaires, dans lesquelles une petite perte est inévitable ; ainsi il fallait procéder à une précipitation des chromates, à leur filtration et à leur dessiccation, leur réduction, à deux traitements par l'acide oxalique et à deux calcinations des oxalates.

Tableau XI. — Par évaporation du filtrat de la fraction IV, il ne se produit aucun précipité. Malgré cela dans les trois premiers fractionnements il n'y avait presque pas eu de séparation ; la fraction V montre une notable modification du spectre : néodyme avec λ 469,0-λ 475,0-λ 460,0 et des manifestations de λ 481,2 et λ 444,0 La solution de la fraction VI*b* apparaissait jaunâtre et à la place du néodyme on voyait le samarium avec ses bandes caractéristiques. De la diminution du spectre, de l'éclaircissement des oxalates et de la coloration jaune des oxydes on pouvait conclure à la présence de terres incolores de la fraction V*b* qui ont été identifiées aux terres yttriques.

Tandis que la matière première A de ce tableau XII se distingue essentiellement de celle de XI, elle se tient comparativement entre les fractions 4 et 5 de XI ; il est fort étonnant d'obtenir d'abord avec la fraction IV*a* un produit qui montre spectroscopiquement une concordance presque totale avec la fraction V*a* de XI. La fraction IV*b* donnait un oxyde dont la solution à l'état de nitrate était rouge foncé. Le spectre n'avait pas diminué en intensité generale. Par contre on voyait une pareille décroissance avec V*a* ; les terres yttriques se plaçaient dans une fraction antérieure à celle du tableau XI. Le samarium se montrait déjà dans la fraction V*a* très fortement alors que dans le tableau XI, il n'apparaissait que dans la fraction VI*b*.

La matière dont on parle dans le tableau XIII renfermait une plus grande quantité (environ un tiers) de terres yttriques, car les cristaux de chromate affectaient déjà la forme de globulites et d'aiguilles prismatiques, ce qu'on ne voyait pas dans la fraction XII. Les aiguilles prismatiques qui formaient environ ce tiers de la masse ne se présentaient pas mélangées à d'autres cristaux dans la fraction XIV et elles renfermaient une terre de poids atomique déterminé. Par lévigation, j'ai pu facilement opérer une séparation de ces deux modifications ; les globulites brun foncé allaient au fond du vase rapidement, tandis que les aiguilles jaune clair restaient en suspension un certain temps.

Je fis l'étude de ces deux chromates et je trouvai pour les globulites purifiées mécaniquement et pour les aiguilles prismatiques presque les mêmes rapports que j'ai indiqués précédemment.

Alors que les fractions 5 de XI, 4*a* et 4*b* de XII montraient dans leurs spectres la bande λ 469,0 avec beaucoup de vigueur, on remarquait en XIII une séparation ultérieure, principalement en ce que les bandes λ 475,0-λ 469,0 et λ 433,0 étaient en décroissance. En même temps, à leurs places, on trouvait les bandes d'un autre élément, l'erbium. De ceci on pouvait conclure que presque toutes les terres yttriques étaient présentes, car l'erbium n'accompagne jamais seul les terres de la cérite. L'erbium se laisse extraordinairement facilement séparer des éléments du groupe cérique en employant la méthode à l'acide chromique, ce que l'on peut voir parce que cette terre ne se montre que jusqu'à la douzième fraction, d'autant moins que l'erbium n'était présent dans la monazite qu'en quantité extrêmement faible.

La matière première A montrait seulement un faible spectre, dans lequel aussi l'erbium était venu prendre la place du néodyme. La fraction XV donnait un oxyde jaune dans lequel l'erbium était à peine contrôlable par le spectroscope. On retrouvait essentiellement presque la même composition que dans

Séparation de la fraction XI

Nº de la fraction	Quantité de chromate	Quantité d'oxyde	Teneur %	Couleur des chromates	Couleur des oxalates	Couleur des oxydes	Examen microscopique	Examen spectroscopique
A	—	25,0	—	—	Rose	Gris brun	—	Fort spectre du néodyme ; praséodyme notablement affaibli par rapport à la fraction X.
I*a*	5,8	2,6	44,8	Brun foncé	Rose clair	brun clair	Aiguilles prismatiques avec extinction longitudinale.	Spectre du néodyme à peine modifié ; λ 481,2 et λ 440 plus intenses ; λ 475 et λ 469 plus faibles.
I*b*	3,5	1,3	37,1	Brun foncé	Rose clair	Un peu plus foncé que I*a*.	Comme I*a*	Comme I*a* seulement λ 481,2 et λ 448 sont un peu plus forts. Solution rose.
II*a*	10,0	4,5	45,0	Brun	Rose clair	Notablement plus clair que I*a*.	id.	Spectre en général peu modifié ; λ 475 et λ 460 un peu plus forts.
II*b*	1,5	0,7	46,6	Brun	Rose	Un peu plus foncé que II*a*.	id.	λ 475 et λ 469 de nouveau diminués, de même que λ 481,2 et λ 444.
III*a*	10,0	4,6	46,0	Brun	Rose	Presque comme l'oxyde de A.	id.	Spectre à peine modifié : λ 475 et λ 469 un peu diminués.
III*b*	—	0,2	—	Brun foncé	Rose	Comme I*b*.	id.	λ 481,2 et λ 444 derechef amoindris.
IV*a*	12,0	4,7	39,16	Brun	Rose foncé	Comme II*a*.	Petits globules biréfringents.	λ 481,2 et λ 444 notablement diminués ; λ 469,0 pas net, mais encore plus visible que les deux bandes bleues du praséodyme. La solution est rouge et se distingue ainsi des fractions précédentes. Les bandes violettes du samarium se laissent voir faiblement.
IV*b*	—	—	—	—	—	—	—	En évaporant au volume primitif, il ne donne pas de précipité.
V*a*	—	3,55	—	Brun	Rouge rosé	Bleu gris	Petits cristaux biréfringents avec aiguilles prismatiques ; ces dernières dominent.	Le spectre du néodyme est très accentué ; λ 481,2 manque ; λ 444,0 est visible ; λ 469,0 se montre nettement, et λ 475,0 très fortement ; λ 460 a augmenté donc samarium ; λ 433,0 plus fort qu'en A ; (néodyme avec λ 475,0 et λ 469,0).
V*b*	—	0,25	—	Brun	Rose rouge clair	Gris jaune.	Aiguilles prismatiques avec cristaux biréfringents ; ces derniers dominent.	Spectre faible par rapport à V*a* ; λ 469,0 visible ; λ 475,0, λ 460,0 et le Samarium sûrement enlevés.
VI*a*	—	0,05	—	Brun clair	Rose clair	Jaunâtre.	Partie amorphe ; partie en cristaux et globulites.	On n'a pu faire aucune comparaison par suite de la petite quantité d'oxydes.
VI*b*	1,2	0,55	45,8	Jaune clair	Presque blanc	id.	Aiguilles prismatiques déjà signalées.	Solution jaune pur. Le spectre du néodyme ne se montre que dans le vert et le jaune. Le samarium se montre fortement.
VII	—	0,3	—	Sale	Blanc	id.	Amorphe.	Solution incolore ; encore présence du samarium.
VIII	—	0,08	—	—	Blanc	id.	Amorphe.	On n'a pu faire de comparaison par suite du peu d'oxydes que l'on avait.

Séparation de sa fraction XII

N° de la fraction	Quantité de chromate	Quantité d'oxyde	Teneur °/o	Couleur des chromates	Couleur des oxalates	Couleur des oxydes	Examen microscopique	Examen spectroscopique
A	40,0	17,5	43,75	Olive clair	Rose foncé	Gris sale	Agrégats de cristaux biréfringents.	Comparativement à A du tableau XI le praséodyme a diminué notablement On ne voit que λ 481,2. λ 469,0 est net ; λ 444,0 disparu ; λ 475,0 encore visible, et λ 460 augmenté. Le spectre du néodyme est intense. Le spectre total se tient entre les fraction 4 et 5 de la fraction principale XI.
I*a*	4,3	1,7	39,5	Jaune foncé	Rose	Gris avec pointe de brun.	Agrégats de cristaux biréfringents globulaires.	Presque le même spectre que la fraction XI, 4*a* ; λ 589,6 est seulement plus fort. Par rapport à A de XII λ 481,2 est renforcé de même que λ 589,6 ; λ 475,0 et λ 460,0 regagnent de l'intensité. λ 469,0 est bien net.
I*b*	2,8	1,15	41,07	id.	Rose rouge	Gris	Croûtes formées d'agrégats avec des aiguilles brun rouge juxtaposées.	Par rapport à I*a* il y a un renforcement de λ 481,2 et λ 444 avec quelques modifications.
II*a*	7,2	3,25	85,13	Foncé jaune soyeux	id.	Gris vert	Aiguilles prismatiques en plus grand nombre avec une petite quantité d'agrégats cristallins.	Diminution des bandes du praséodyme λ 481,2 et λ 444,0 de même que pour λ 589,6. λ 481,2 est pourtant encore plus fort qu'en A, fraction XII, de même λ 444,0.
II*b*	1,8	0,7	38,88	Brun clair	id.	Gris brun	Même agrégat cristallin ; pas d'aiguilles.	λ 481,2 et 444,0 diminués, mais plus forts qu'en A dans la partie XII. Les solutions de II ont une teinte plus pure.
III*a* III*b*	6,0 2,7	2,6 0.95	43,33 35,18	id. id.	id. id.	Gris id.	Aiguiles courtes avec petits cristaux oviculaires grappés.	Spectre comme XII*a*. donc bandes du praséodyme ; λ 481,2 et λ 444,0 revenus mieux que dans II*b*. Couleur de la solution plus pure.
IV*a*	3,3	1,2	41,45	Brun	id.	Jaune brun	Comme III*b*.	Bandes du praséodyme évanouies λ 481,2 et λ 444,0, d'ailleurs, spectre comme III*b*. Tout le spectre ressemble à celui de XI, 5*a* ; il est seulement plus faible en XII, 4*a* dans *I* 475 et λ 460. λ 469,0 est mieux conturé (néodyme avec λ 469,0).
IV*b*	2,8	1,28	42,85	id.	id.	id.	Comme III*b* avec quelques aiguilles.	λ 469,0 disparu ainsi que λ 589,6 ; λ 475 et λ 460 pâlies. Spectre du néodyme très fort. Couleur de la solution rose pur.
V*a*	4,2	1,8	42,85	Jaune	Rose pur	id.	Petits cristaux et aiguilles à extinction longitudinale.	Spectre du néodyme revenu : λ 469 est à peine visible ; λ 475 s'est évanoui ; λ 427 est encore faiblement visible, par contre λ 463,4 se montre avec les bandes violettes du samarium. La solution est encore rose clair.
V*b*	1,0	0,36	36,0	Jaune serin soyeux	Presque blanc	Brunâtre	Comme V*a*	Solution jaune pur. Spectre du néodyme intense dans le jaune et le vert. Le spectre du samarium se montre avec toutes ses bandes.
Vj	0,7	0,25	35,71	Brun sale	Blanc	Jaune gris	Petits agrégats.	Encore quelques apparences du spectre du samarium. Solution incolore.
VII	—	0,1	—	id.	id.	Jaunâtre	Amorphe.	Comme VI.

Séparation de la fraction XIII

Numéro de la fraction	Quantité de chromate	Quantité d'oxyde	Teneur %	Couleur des Chromates	Couleur des Oxalates	Couleur des Oxydes	Examen microscopique	Examen spectroscopique
A	36,0	15,0	41,66	Jaune brun foncé.	Rose clair	Brun clair	Globulites et prismes avec extinction longitudinale.	Spectre en général comme XII A d'un tiers plus faible en intensité, ce qui indique une terre incolore. Solution rose pur mais pas si intense que XII A.
I*a*	1,0	0,35	45,0	Brun rouge	Rose	Bleu gris	Aiguilles prismatiques avec fins agrégats de cristaux biréfringents.	Spectre tout à fait accessoirement différent du précédent.
I*b*	4,0	1,7	42,5	Jaune brun	Rose	Gris	Grandes aiguilles Prismatiques jaunes.	Le néodyme est visiblement renforcé, les bandes du praséodyme diminuent, λ 475,0 — λ 460,0 comme en A.
II*a*	4,8	2,08	43,16	id.	Rose foncé	Gris	Aiguilles prismatiques avec agrégats de cristaux en grappes	λ 481,2 — λ 444,0 encore visibles, λ 589,6 diminue. Néodyme avec λ 469,0.
II*b*	2,8	1,15	41,07	id.	Rose	Gris clair	En grande partie croûtes d'agrégats de cristaux jaune brun mêlés avec de grandes aiguilles prismatiques	Le spectre du néodyme est resté le même en intensité, toutes les raies étrangères sont encore visibles. La solution est rose. Néodyme avec λ 469,0.
III*a*	2,6	1,1	42,3	id.	id	Jaune brun montrant la couleur de l'oxyde de terbium.	Agrégats de cristaux bruns ronds qui sont en forme de grappes dans les fractions XIII, 2*a* et XII, 2*a*. Sans petites aiguilles.	Le spectre du néodyme diminué, on voit encore λ 469,0, en revanche λ 589,6 est très net ; λ 475,0 et λ 460,0 réapparaissent ; λ 427,0 encore faiblement visible. Solution rose. Terbium et néodyme avec λ 589,6.
III*b*	3,5	1,45	41,42	Jaune d'or	Couleur chair	Gris avec teinte jaune.	Croûtes formées de petits cristaux biréfringents.	Spectre comme III*a*, λ 469 évanoui. λ 460 se montre avec d'autres bandes faibles du samarium.
IV*a*	4,3	1,9	44,18	Jaune serin comme XIV A	Presque blanc rosé.	Plus clair que III*a*	Petites aiguilles à extinction longitudinale, en buisson, presque identiques à celles de XIV*a*A, volumineux.	Encore des bandes jaunes et vertes du néodyme, faibles. Dans le vert, encore des traces de l'erbium. λ 475,0 et λ 460,0 se montrent. La solution est jaunâtre.
IV*b*	3,5	1,5	42,80	Jaune clair	Blanc	Comme III*a*	Grandes aiguilles déjà vues avec extinction longitudinale.	On voit encore les bandes du néodyme dans le vert et le jaune. L'erbium se voit pour la première fois ainsi que des bandes courtes violettes. Liqueur jaune.
V*a*	4,0	1,7	42,5	id.	id.	Plus clair que III*a*	Apparence amorphe.	Encore des bandes jaunes du néodyme visibles ; λ 475,0 et λ 460. Le spectre de l'erbium a gagné en intensité Solution rouge d'erbium.
V*b*	2,4	1,05	43,75	id.	id.	Plus clair que V*a*	Petites aiguilles prismatiques groupées avec d'autres.	Spectre de l'erbium pur sans une bande étrangère. Solution rouge d'erbium Erbium.
VI	0,7	0,3	42,8	id.	id.	Plus clair que V*b*	Amorphe.	Comme V*b*, spectre faible ; solution rose clair.
VII	—	0,2	—	—	id.	Jaunâtre	id.	Spectre de l'erbium faible. Solution incolore.

SÉPARATION DE LA FRACTION XIV

N° de la fraction	Quantité de chromate	Quantité d'oxydes	Teneur °/₀	Couleur des chromates	Couleur des oxalates	Couleur des oxydes	Examen microscopique	Examen spectroscopique
A	—	15,0	—	Jaune	Rose clair	Brun clair. Couleur de l'oxyde de Terbium.	Petites aiguilles à extinction longitudinale souvent ramifiées.	Bandes du néodyme seulement dans le vert et le jaune. Bandes de l'erbium λ 656,5 et 643,0, plus loin dans le rouge, le vert et le violet, la bande λ 660 fait encore défaut. Bande jaune du praséodyme 589,6 bien nette ; λ 475 et λ 460 visibles. Solution faiblement rose.
I*a*	—	0,05	—	Brun	id.	Gris	Amorphe	A cause de la faible quantité on n'a pu faire de comparaison.
I*b*	4,2	1,75	41,66	Un sel jaune en faible quantité mêlé à un sel brun en feuillets plus abondants.	id.	Brun pur de la terbine.	Aiguilles jaunes bien formées biréfr. en agrégats.	Le néodyme est devenu prépondérant. Alors que λ 427 n'était plus du tout visible en A, cette bande se montre ici très intense et très nette, de même que les bandes rouges du néodyme. L'Erbium a complètement disparu. Les bandes du praséodyme réapparaissent et λ 481,2-λ 444,0 sont noyées. λ 469 est plus fort. Comme caractéristique λ 589,6 est plus net et plus foncé, λ 460 et λ 475 sont nettes (Néodyme avec Terbium λ 589,6).
II*a*	—	0,3	—	Brun foncé	id.	Brun clair	Très petits agrégat biréfringents en globules. Il n'y a pas de petites aiguilles.	Spectre plus faible en général, seulement des bandes du néodyme dans le vert et le jaune. On voit faiblement λ 475, λ 469, λ 460. Le spectre est plus fort qu'en A. Solution faiblement rose, alors que celle de I*b* était rose pur.
II*b*	—	0,75	—	Brun foncé	id.	Plus clair que II*a*	Comme II*a*	Presque le même spectre que II*a*, seulement λ 475, λ 469, λ 460 sont renforcés. Dans le vert et le rouge de l'erbium ; on voit 589,6. Solution rose clair.
III*a*	5,3	2,3	43,39	Jaune	Presque blanc	Comme II*a*	Comme II*a*	Le spectre de l'erbium est devenu net dans le vert et le rouge ; il manque des bandes violettes encore. λ 475, λ 469 et λ 460 sont visibles Néodyme encore faiblement visible dans le jaune. Solution très peu rosée.
III*b*	4,25	1,72	40,47	Jaune	Presque blanc	Plus clair que III*a*	Amorphe en grande partie, petits agrégats biréfringents.	Le spectre de l'erbium est plus net.
IV*a*	—	2,0	—	Jaune clair	Blanc	Plus clair que III*b*	Comme II*a*	Spectre de l'erbium seul et un peu plus fort, Le néodyme se laisse très peu voir dans le vert., la solution est incolore.
IV*b*	2,4	0,95	39,58	id.	id.	Plus foncé que IV*a*	Aiguilles prismatiques ramifiées.	Le spectre de l'erbium a la même intensité que IV*a*, mais il ne montre aucune bande étrangère. Liqueur presque incolore.
V*a*	5,3	2,1	39,62	Id.	id.	Plus clair que IV*a*	Comme II*a*	Le spectre de l'erbium est visiblement plus fort : λ 465,5 et λ 463,0 sont de même intensité bien visibles. λ 666,0 fait défaut. Liqueur incolore.
V*b*	1,5	0,5	33,33	id.	id.	Jaunâtre	Aiguilles fines et tables avec extinction diagonale.	Même spectre que V*a*.
VI*a*	0,9	0,35	48,88	id.	id.	Plus clair que V*b*	Aiguilles très fines	Spectre diminué ; liqueur jaune.
VI*b*	—	0,35	—	id.	id.	Plus clair que VI*a*	Comme VI*a*	Spectre comme VI*a* ; liqueur incolore.
VII	—	0,1	—	—	—	Presque blanc	Amorphe	Spectre minimum ; liqueur incolore.
VIII	—	0,1	—	—	—	Blanc	Amorphe	Comme VII ; liqueur incolore.

Séparation de la solution S I

Numéro de la fraction	Quantité de chromate	Quantité d'oxyde	Teneur %	Couleur			Examen microscopique	Examen spectroscopique
				des chromates	des oxalates	des oxydes		
A	—	57,0	—	—	Rose	Gris brun plus foncé que S II.	—	La solution des nitrates à 25 % est rose; spectre du néodyme très intense. Praséodyme λ 481,2 et λ 469,0 net et étroit, λ 440 large; λ 475 et λ 460 s'évanouissent, mais sont très nettes. λ 589,6 couvert par le fort spectre du néodyme
I*a*	13,0	6,4	49,23	Olive foncé	id.	Café clair comme SII.3*a*.	Aiguilles prismatiques de diverses grosseurs.	Spectre du néodyme un peu diminué, par contre le praséodyme est renforcé. λ 481,2 net, λ 444 raccourci, λ 469 confus mais plus intense. λ 475,0.
I*b*	6,7	2 9	43,28	Jaune brun	id.	Brun clair.	Agrégats de cristaux biréfringents extra ordinairement fins	Presque le même spectre que I*a* mais un peu plus intense que λ 589,6. La solution est rose sale.
II*a*	23,3	11,6	49,78	id.	id.	Café plus clair que I*a*.	Petites aiguilles à extinction longitudinale.	Spectre modifié accessoirement; la couleur de la solution est devenue plus pure.
II*b*	4,2	1,7	40,47	Brun clair	id.	Café comme I*a*.	Petits cristaux semblables sans aiguilles.	Spectre du néodyme augmenté en intensité, λ avec λ 475. λ 589,6 est de nouveau couvert par le spectre du néodyme encore visible.
III*a*	22,2	9,8	44,18	Brun	Rose foncé	Café clair.	Aiguilles prismatiques et petits cristaux arrondis biréfringents	Spectre comme en II*b*, λ 469 se montre plus net. La solution a une couleur plus pure que celle de II*b*.
III*b*	5,0	2,0	40,0	Brun clair	id.	Comme I*a*.	Petits cristaux biréfringents irrégulièrement groupés.	Spectre comme III*a* λ 469 encore plus net et séparé de λ 460. λ 589,6 est diffus.
IV*a*	22,0	8,8	40,0	Brun foncé	Rose foncé	Comme II*a*.	Comme III*b* mêlé à peu d'aiguilles prismatiques.	Spectre sans modification essentielle; λ 469 bien net; λ 481,2 et λ 444 affaiblis. La solution a une couleur plus pure.
IV*b*	1,5	0,62	41,33	Brun	Rose	Plus foncé que IV*a*.	Comme III*b* sans aiguilles.	Spectre du néodyme pas varié, λ 481,2 et λ 444 diminués; λ 469 bien diminué; λ 433 diminué.
V*a*	—	8,4	—	Brun clair	Rose clair	Brun sale.	Comme IV*b*.	Le spectre du néodyme perd peu d'intensité mais λ 481,2 et λ 444 ont diminué notablement. λ 469 net; λ 475 renforcé, λ 460 plus intense. Liqueur rose.
V*b*	—	0,95	—	id.	id.	Gris brun.	Comme IV*b*.	Spectre notablement dissipé, on voit nettement λ 469; λ 481,2 et λ 444 manquent. λ 475 et λ 460 comme en V*a*.
VI*a*	4,5	1,8	40,0	id.	id.	Jaune.	Petites aiguilles en nombre inférieur aux cristaux biréfringents.	Spectre affaibli, λ 475 et 460 comme en V*b*; λ 469,0 mince mais net. λ 481,9 et λ 444 manquent. Solution rose clair.
VI*b*	1,45	0,6	41,37	id.	Presque blanc	id.	Petites aiguilles agrégat amorphe.	Encore des bandes jaunes et vertes du praséodyme aussi intenses que dans V*b*, λ 475 et λ 444. Dans le violet bande du samarium. Liqueur jaune.
VII	—	0,3	—	Brun foncé	Blanc	Jaunâtre.	Amorphe.	Bandes jaunes et vertes visibles de même que λ 475 du samarium. Solution jaune.
VIII	—	—	—	—	—	—	—	Encore des bandes jaunes visibles. Solution jaune.

SÉPARATION DE LA SOLUTION S. II

Numéro de la fraction	Quantité de chromate	Quantité d'oxyde	Teneur °/₀	Couleur des chromates	Couleur des oxalates	Couleur des oxydes	Examen microscopique	Examen spectroscopique
A	—	75,0	—	—	Rose clair	Gris brun	—	Spectre peu différent de LI ; λ 469 et λ 860 plus faible, ainsi que λ 433. Les couleurs des solutions presque les mêmes.
I*a*	27,5	13,0	47,27	Olive clair	Rose clair sale	Brun chocolat	Agrégats avec aiguilles brunes à extinction longitudinale et clivages perpendiculaires.	Solution brune, moins pure que I*a* de S.I. Spectre du néodyme diminué ; λ 589,9 allongé ; λ 481,2 plus fort et plus net ; λ 444 plus long et λ 469 à peine visible. Cette dernière bande forme une espace de faible absorption entre λ 481,2 et λ 444,0, λ 475, λ 460 et λ 433 très diminués.
I*b*	6,9	3,1	44,92	Brun	Comme I*a*	Brun café plus foncé que I*a*	Petites aiguilles de diverses grosseurs de couleur olive, mêlées d'agrégats.	Spectre du néodyme encore plus faible, praséodyme renforcé. λ 469 encore visible, diffus avec λ 460. λ 589, et visible ; λ 475 renforcé.
II*a*	32,3	14,7	45,51	id.	Comme I*a*	Brun clair	Aiguilles primatiques à extinction longitudinale sans agrégats.	Spectre du néodyme de nouveau augmenté ; λ 589,6 visible ; λ 469 et λ 460 diffus sans laisser voir de maximum ; λ 433 visible. Solution brune.
II*b*	4,5	1 75	38,88	Brun foncé	Rose jaune	Plus foncé que II*a*	Croûtes brun foncé de petits agrégats biréfringents.	Spectre resté presque semblable ; λ 589,6, λ 475, λ 469, λ 460 et λ 433 diminués, λ 469 et λ 460 pas tout à fait dissipés. Solution brune.
III*a*	31,7	13,0	41,0	id.	Comme II*b*	Café clair	Petits cristaux réfringents mêlés à des aiguilles peu nombreuses.	Spectre pareil en général Néodyme à peine augmenté. La couleur rappelle un peu le rose.
III*b*	—	1,8	—	id.	id.	Plus foncé que III*a*	Même cristaux sans les aiguilles.	Néodyme un peu augmenté. λ 589,6 très net par rapport à 41,36 très fort, donc praséodyme. Solution à peine rosée
IV*a*	30,2	10,5	34.76	id.	Encore mêlé	Brun clair	Comme III*b*	Spectre du néodyme plus fort ; λ 469 et λ 460 encore dissipés ; λ 475 et λ 433 également fort comme dans III*b* ; λ 881,2 et λ 444 un peu diminués ; λ 589,6 très visibles. Solution plus rose que III*b*.
IV*b*	1,9	0,6	31,57	Brun	Comme IV*a*	Brun	Comme III*b*	λ 589,6 tout à fait disparu ; λ 487.2, λ 487,2, λ 475 et λ 444 diminués ; λ 469 revient ; λ 460 diffus ; λ 433 diminués. Solution rose sale
V*a*	30,0	11,9	39,66	id.	Rouge rose	Gris brun	Petits agrégats cristallins — peu amorphe.	Le praséodyme a augmenté ; λ 589,6 est de nouveau visible ; λ 469 et λ 460 diffus l'un et l'autre ; λ 875 et 433 un peu plus fort. Néodyme faiblement diminué.
V*b*	2,0	0,8	40,0	id.	id.	Plus gris	Petits agrégats de cristaux biréfringents.	Le spectre du néodyme est le même ; λ 475 intense particulièrement ; λ 469 à même intensité ; λ 481,2 λ 444 à peine visibles ; λ 460,0 et λ 433 à peine visibles. Solution rose.
VI*a*	—	1,4	—	id.	id.	Gris	Comme V*b*	Spectre presque le même, il manque λ 481,2, λ 444 et λ 433 entièrement. λ 460 est devenu plus fort. Solution rose.
VI*b*	0,55	0,2	36,36	Brun foncé	Rose clair	Jaune brun	Amorphe en grande partie.	Spectre affaibli. Solution rose clair.
VII	—	0,25	—	id.	Blanc	id.	Amorphe	Spectre du néodyme seulement dans le vert et le jaune. Solution rose clair.
VIII	—	0,05	—	—	—	Jaunâtre	id.	Aucune comparaison possible ; trop peu de matières.

Séparation de la solution S. III

Numéro de la fraction	Quantité de chromate	Quantité d'oxyde	Teneur °/o	Couleur			Examen microscopique	Examen spectroscopique
				des chromates	des oxalates	des oxydes		
A	—	70,0	—	—	Rose sale, un peu vert.	Café foncé	—	Solution vert sale. Spectre en rapport avec S I et S II : le néodyme est moindre ; λ 433 manque ; praséodyme augmenté ; λ 469 et λ 460 diffus ; λ 475 seulement indiqué.
I*a*	26,5	10,9	41,13	Brun olive plus clair que fraction I des SI et II.	Verdâtre	Brun noir	Agrégats de cristaux extrêmement petits, réunis en amas irréguliers. le tout ayant un aspect amorphe Biréfringents.	Spectre du néodyme diminué et, celui du praséodyme augmenté, λ 589,6 aussi, cette bande se mêle à celle du néodyme ; λ 469 diffus ; λ 475 manque.
I*b*	0,8	0,33	41,25	Brun clair	id.	Plus clair que I*a*	Petits agrégats cristallins biréfringents.	Spectre peu changé par rapport au précédent, seulement λ 589,6 un peu diminué ; λ 469 un peu plus diffus ; λ 475 indiqué. Solution vert jaune.
II*a*	20,7	8,6	41,54	id.	id.	Brun café	Croûtes d'agrégats avec petites aiguilles courtes.	Spectre presque le même que I*b*, 589,6 encore un peu rétréci.
II*b*	3,5	1,35	38,57	id.	Rose sale	Plus clair que II*a*	Comme II*a* sans aiguilles.	Spectre modifié, λ 469 plus net, λ 460 indiqué.
III*a*	25,25	10,7	42,36	id.	Comme II*b*	Brun noir	Comme II*b*.	Aucune différence au spectroscope. Solution vert sale.
III*b*	3,35	1,29	38,5	Brun	Comme II*b*.	Café clair	Croûte d'agrégats biréfringents.	Néodyme augmenté Praséodyme diminué. λ 475 visible. Solution verte.
IV*a*	30,0	12,04	40,1	Brun clair	Couleur mêlée	Brun	Agrégats isolés.	λ 481,2 net ; λ 444 large ; λ 469 de nouveau diffus. Le même spectre que III*b*, seulement λ 589,6 est plus vif.
IV*b*	0,2	0,07	35,0	Brun	Comme IV*a*	Brun	Plus amorphe.	Trop peu d'oxyde pour une observation.
V*a*	29,3	10,6	36,1	Brun	Comme IV*a*	Brun clair	Agrégats jaunes, biréfringents déjà vus	λ 481,2 et λ 444 diminués ; λ 469 net comme dans IV*b*. Solution avec une pointe de rose.
V*b*	0,7	0,25	35,7	id.	Comme IV*a*	Brun	Mêmes agrégats réunis en croûtes.	Peu de changement λ 469 plus manifeste.
VI*a*	26,5	10,65	40,1	id.	Plus rose	Plus gris	Comme V*a*.	Néodyme augmenté, praséodyme diminué ; λ 469 diffus ; λ 475 plus fort ; λ 433 encore visible. Solution rougeâtre.
VI*b*	0,25	0.09	36,0	Brun foncé	Comme VI*a*	Brunâtre	Comme V*a*.	Pas d'observation, trop peu de matiére.
VII*a*	—	0,06	—	—	—	Jaunâtre	Amorphe.	id
VII*b*	—	0,2	—	—	Presque blanc	Jaune cendré	Croûtes d'agrégats déjà vus.	Peu de spectre. Solution rose.

les dernières fractions de XIV. La couleur brune caractéristique de l'oxyde XIV, Ib provenait du terbium quoiqu'il en soit, car les derniers travaux de Marc ont donné à ce sujet des points d'appui suffisants. En fractionnant avec l'acide chromique celui-ci vient se placer entre le samarium et l'erbium près de l'ytterbium.

La matière dont on partait provenait des trois premières fractions par l'acide chromique que l'on avait rendues exemptes de cérium ; on les avait transformées en nitrates doubles ammoniacaux. En faisant recristalliser ces dernières, on eût plusieurs solutions dont les deux premières étaient très riches en néodyme. tandis que les dernières avaient accumulé la plus grande partie du lanthane avec le praséodyme. Les oxydes des deux premières solutions étaient relativement clairs, tandis que celui de la liqueur III montrait une couleur brun noir. A partir de là, la couleur allait en s'éclaircissant de telle sorte que la dixième cristallisation donnait un oxyde faiblement coloré. La coloration des solutions indiquait les progrès de la cristallisation, ainsi les deux premières étaient roses, la troisième avait une teinte peu nette, la sixième une couleur verte et les dernières n'en avaient plus. En m'aidant de la comparaison des spectres, je pouvais contrôler encore mieux l'accroissement et la décroissance de certaines terres colorées. Alors que les solutions I et II ne montraient spectroscopiquement aucune différence remarquable, il n'en était pas de même avec le fractionnement par l'acide chromique. L'oxyde de la première précipitation de 4I était café clair et on se rendait compte nettement d'une augmentation générale du praséodyme, tandis que l'oxyde correspondant à la fraction S-II était coloré et avait un autre spectre. Après un nombre relativement faible de fractionnements j'arrivais à une préparation de néodyme (V*b*) avec la bande λ 469,0 et les raies encore inconnues λ 475,0 et λ 460,0 ; là, les deux premières atteignaient une intensité passable. Dans V*b*, il y avait en même temps, décroissance du spectre ce qui trouve son explication dans l'apparition de terres yttriques. Le samarium se montrait dans les dernières fractions VI*b* et VII, l'erbium n'était plus du tout présent et λ 433,0 était encore décelable.

L'oxyde de la première fraction était spectroscopiquement tout différent de la fraction I-S-I. Au spectroscope, on pouvait néanmoins faire d'intéressantes observations : la bande moyenne bleue du praséodyme λ 469,0 s'était évanouie et un espace d'absorption régulière avec des limites diffuses s'était formé. λ 481,2 était nettement représentée, λ 444,0 était large et intense ; λ 589,6 pouvait encore bien se distinguer. Les fractions qui suivaient ne montraient que des progrès accessoires mais, dans la fraction V*b* la séparation avait atteint son plus haut point. L'on voyait le néodyme avec les bandes λ 469 et λ 475 nettes et intenses, comme je ne les avais jamais obtenues. Les terres yttriques, qui se montraient à la fin du fractionnement et qui affaiblissaient le spectre par leur présence, avaient diminué dans S II, on ne pouvait plus constater la présence du samarium.

Tableau de la solution S III. — L'oxyde de cette solution était brun noir et provenait de solutions vert sale, il renfermait beaucoup de praséodyme, peu de néodyme, le corps principal après le lanthane mais on ne pouvait observer aucune manifestation de λ 475, λ 460 et λ 433, bandes que l'on voyait dans S. I et S. II. La séparation ultérieure de cet oxyde ne donnait pas de résultat remarquable. Dans les fractions de queue le néodyme était accumulé. Les terres yttriques n'étaient plus qu'à l'état de traces dans S. III.

Conclusions sur les résultats obtenus dans les fractionnements

Presque dans chaque cas j'avais obtenu à la cinquième fraction une préparation de néodyme montrant λ 469 et une augmentation pour les bandes inconnues γ 475 et λ 460. Les eaux des premières cristallisations des nitrates doubles ammoniacaux se prêtent à l'obtention du néodyme et des terres inconnues que nous avons vues particulièrement dans les solutions II, 5*b*.

Il était étonnant que, par le fractionnement d'autres matières qui n'avaient été produites auparavant par la méthode à l'acide chromique, la séparation soit restée lente aussi longtemps. La fraction XIII de l'oxyde brut de la monazite donna d'abord une préparation montrant λ 475, λ 469 et λ 460, celle-ci était diffuse et pas claire. Les terres yttriques se montraient aussi là et affaiblissaient le spectre. Dans des séparations ultérieures de ces fractions principales on retrouvait ce spectre et il n'y avait pas à s'en étonner car nous l'avons rencontré même encore dans les solutions S-I et S-II, qui comprenaient les premières fractions des terres yttriques, car cette méthode n'est pas quantitative.

Une expérience faite avec de l'oxyde de didyme pur a confirmé la justesse de mon hypothèse, qu'une matière déjà traitée par l'acide chromique se fractionnait beaucoup plus vite dans la suite.

Le spectre des premières fractions est surtout affaibli par la présence du lanthane, car ce même métal se précipite après le cérium. Dans la fraction XI on pouvait retrouver des traces de lanthane car la première précipitation ne montrait au spectroscope aucune trace de néodyme. Déjà les fractions X et XI principales étaient exemptes de lanthane.

Les bases étrangères se laissaient éliminer jusqu'au moment où la préparation de néodyme donnait un spectre qui montraient surtout ce qui correspondait aux indications de Schottländer. En combinant avec d'autres méthodes L. Weiss dans le laboratoire du prof. Muthmann, est arrivé à obtenir de cette matière du néodyme pur. Comme le néodyme diminue dans les dernières fractions les bandes du samarium se montrent (Tableau XII, 56) ; la coloration brune de l'oxyde permet en outre de conclure à la présence du terbium. Marc, il y a peu de temps, a publié un travail sur la terbine et les séparations par l'acide chromique. La terbine pure a une couleur qui correspond à celle de l'ocre dans les argiles, quoique encore plus intense. Dans les oxydes fortement colorés il doit y avoir seulement 1/2 à 1-1/2 % de cet oxyde.

Avec la nouvelle méthode de séparation les terres rares se séparent ainsi :

I Terres de la Cérite : *a*) Cérium, *b*) Lanthane, *c*) Praséodyme, *d*) Néodyme, *e*) Samarium ;

II Terres de l'Yttria : *f*) Terbium, *g*) Ytterbium, *h*) Erbium, *i*) Yttrium, *k*) Gadolinium.

Du haut poids spécifique des oxydes de la fraction XIII, 3 et 4, je pouvais conclure avec assez de vraisemblance à la présence de l'ytterbium, cette fois le spectre de l'erbium n'était qu'indiqué. Le gado-

linium s'accumulait dans les queues, de sorte que les dernières précipitations avec la potasse renfermaient la plus grande partie de ce corps.

Des expériences menées parallèlement avec des matières riches en erbium, provenant de l'yttrotantalite et de la monazite, m'amenèrent à observer que le spectre de l'erbium montrait une modification dans le rouge dès que l'on fractionnait avec l'acide chromique. Tandis que dans les préparations d'erbium, obtenues d'après les autres méthodes (préparation venant de Nilson) les bandes λ 656,5 ; λ 666,0 et λ 642 se distinguent des autres et forment comme un groupe déterminé dans lequel la bande du milieu des trois est représentée (d'après mes mesures) par λ 655-λ 658, ayant un maximum de 656,5 et les deux autres correspondent à λ 642 et λ 666, l'image que l'on voyait dans le cas précédemment exposé était toute autre. Deux lignes également minces, bien limitées prenaient cette place dans la partie rouge du spectre; elles avaient des longueurs d'ondes de λ 643 et λ 656,5. λ 666 faisait défaut, de sorte que ce phénomène nous permet un coup d'œil sur la nature de l'erbium.

Les bandes λ 475 et λ 469 se produisent toujours en même temps, aussi peut-on supposer qu'elles appartiennent à un élément. Mais comme diverses préparations laissent voir une diminution essentielle de λ 475 (XII, 4*a* et XIII, 2*a*), qu'une autre fois on voyait aussi une pareille diminution de λ 469 (XI, 5*a*) deux terres pourraient donc se trouver en présence. Les bandes λ 460 et λ 433 appartiennent à un élément car elles se montrent ensemble. λ 427 est une bande du néodyme et elle ne correspond pas, avec λ 475, au dysprosium de Lecoq de Boisbaudran, car dans quelques fractions λ 427 se produit dans un fort spectre du néodyme, dans lequel 475 n'était qu'indiqué.

Comme cela résulte de S-I, S-II et S-III, du néodyme, du samarium et des terres yttriques, s'amoncèlent vite dans la solution par recristallisation des nitrates doubles ammoniacaux, mais en même temps se trouvent des terres avec λ 475-λ 460 et 433. L'élément auquel λ 469 appartient, forme aussi des nitrates doubles.

Cérium. — En dissolvant de l'oxyde brut de cérium, dont la plus grande partie du cérium a été précipité à l'état de nitrate ammoniacocérique, dans la quantité d'acide chromique calculée pour produire un dichromate, il reste un précipité fin, poudreux, rouge orange et lourd. Ce précipité est formé de chromate céreux et d'un sel basique. Le ton varie un peu. En essayant d'obtenir une cristallisation je n'ai obtenu qu'un produit amorphe. En essayant la liqueur filtrée j'ai constaté qu'elle renfermait des traces de cérium qui, lorsqu'on fractionnait avec le chromate de potassium, s'en allait dans les premières fractions. Aux nombreuses méthodes qui sont données pour la séparation du cérium vient donc s'en ajouter une nouvelle. En portant un mélange d'oxyde brut dans un excès d'acide chromique, par petites portions et en agitant, on arrive en élevant la température à une solution complète de l'oxyde. Si l'on ajoute une quantité d'eau un peu abondante, au lieu d'opérer sur un volume restreint et une solution concentrée, il se précipite du cérium à l'état de chromate basique.

Cette observation fut la bienvenue car je la mis à profit dans la conduite du travail entrepris pour fractionner les mélanges terreux.

Lanthane. — La solution, colorée en rouge foncé, que l'on obtient en filtrant le chromate basique fut additionnée de lessive de potasse ou de solution de chromate de potassium jusqu'à trouble persistant et fractionnée par le chromate comme on l'a indiqué précédemment. La matière première employée se composait en partie de cérite de Suède, en grande partie ; on travaillait avec un mélange des oxydes que l'on retire de la monazite et qui forme le sous-produit de la préparation du thorium industriel. Ce dernier sous-produit avait presque même composition que la cérite. De petites quantités de thorium renfermées dans les oxydes de la monazite, se précipitaient de suite, ou se retrouvaient dans les premières précipitations, lors du traitement par l'acide chromique.

Déjà les premières expériences m'avaient montré que de toutes les terres, à l'exception du thorium et du cérium, le lanthane était tout d'abord précipité par le chromate de potasse. Un examen spectroscopique, envisagé comme moyen approximatif de déterminer le lanthane dans les nitrates ammoniacaux doubles recristallisés, permettait de se rendre compte que dans les premières fractions la teneur en lanthane était au moins doublée.

Cette méthode n'est pourtant pas à employer pour obtenir le lanthane pur, mais il se forme dans les premiers fractionnements une substance qui peut servir de matière première de choix pour obtenir du lanthane. Après avoir transformé en nitrates doubles ammmoniacaux les trois premières précipitations obtenues par le chromate de potassium et éliminé la petite quantité de cérium à l'état basique, j'obtins à la douzième cristallisation des cristaux incolores dont la solution à 15 %, sous 30 centimètres d'épaisseur, ne laissait voir que des traces de praséodyme. Ce dernier s'accumulait en même temps dans les cristallisations moyennes ce que l'on voyait à la coloration verdâtre des solutions et à l'examen spectroscopique.

Praséodyme. — A l'aide de la méthode à l'acide chromique le praséodyme se laisse accumuler dans les premières portions, en même temps que le lanthane, de sorte que sa séparation du néodyme est entièrement facilitée. Les cristallisations dont nous venons de parler sont utilisées aussi pour la production du praséodyme et là on opère les cristallisations comme Schottländer (1) l'a indiqué.

Avant que je me sois occupé d'une nouvelle méthode de séparation, je travaillais sur le praséodyme et je dus opérer environ 2000 cristallisations afin d'arriver au résultat. Je n'étais pas peu étonné après un si petit nombre de cristallisations d'arriver à une solution vert poireau renfermant, d'après le spectroscope, du praséodyme pur, quoiqu'il y eut du lanthane présent que l'on pouvait enlever à l'aide du sulfate anhydre et extraction par le nitrate d'ammoniaque, d'après Brauner. Pour préparer cette terre je pouvais combiner le fractionnement à l'acide chromique avec d'autres méthodes.

Le spectre d'une solution à 10 % a été mesuré par moi et j'ai obtenu des concordances satisfaisantes avec d'autres auteurs.

Je n'ai pu observer λ 596,7 à cause de la concentration car les bandes jaunes ne se montrent que dans les solutions très concentrées.

(1) Schottländer. — *Ber. Chem. Ges.*, **1892**, **XXV**, 1. 378.

Forsling λ	Schottländer λ	Böhm λ
		Pas absorbé
596,5	596,7	589,6
588,9	590,0	481,2
481,4	481,1	469,0
468,9	468,9	444,0
443,9	443,9	

Si l'on est amené par les variations d'intensité des bandes du praséodyme, comme celles que l'on a observées dans certaines fractions, à tirer des déductions sur la possibilité d'un dédoublement du praséodyme, on doit pourtant réfléchir encore sur ce point.

Néodyme — Après avoir passé beaucoup de temps à la recherche d'une méthode utilisable pour la préparation du néodyme, je fis la remarque que dans les fractions moyennes du fractionnement par l'acide chromique le néodyme s'accumulait presque exempt de praséodyme, il montrait les bandes étrangères λ 475 et λ 469 et éventuellement 460. En fractionnant ultérieurement ces préparations avec l'acide, je pouvais laisser de côté les bandes étrangères, sauf λ 469. L. Weiss a poussé plus loin, dans le laboratoire du professeur Muthmann, les recherches que j'avais commencées et tout récemment il a pu, par combinaison de diverses méthodes de séparation, obtenir du néodyme pur.

Je n'ai obtenu dans mes fractions que des bandes du néodyme et les bandes étrangères ci-après désignées : λ 426 — λ 428, λ 433, λ 460, λ 475, λ 510,5, λ 522, λ 532, λ 571 — λ 587, λ 623, λ 636, λ 669 — λ 673, λ 681,5, λ 698, λ 722.

Ces mesures correspondent très bien avec celles de Schottländer. Les nombreuses bandes signalées par Forsling n'ont pu être observées, car j'opérais avec des solutions à 25 °/₀ et la finesse de quelques lignes ne correspond qu'à des dilutions déterminées, spécialement avec les solutions de chlorures.

Samarium. — En photographiant les bandes de solutions très concentrées en couches épaisses on observait une notable absorption dans le violet dans les dernières fractions et l'ultra-violet. Après avoir photographié les spectres du samarium, du néodyme, du praséodyme et de l'erbium je ne pus identifier l'absorption, car elle manquait avec celle du samarium.

Tandis que la matière première, dans ces conditions, ne montrait aucune indication, un élément devait se trouver en faible quantité dans les dernières fractions. Il y avait très probablement du samarium manifeste dans ces dernières fractions. En fait j'arrivai dans les fractions XI et XII à des préparations qui montraient les bandes du samarium sans bande étrangère.

J'ai mesuré le spectre dans les parties bleue et violette et voici ce que j'ai trouvé :

Soret μμ	Thalèn μμ	Böhm μμ
480	486-472	484-476 = 480
463,5	466-460	465-460 = 462
419-415	418,5-415	418-415 = 416,5

La photographie montrait dans l'ultraviolet trois bandes dont les longueurs d'ondes sont données par Soret comme correspondant à λ 375 — 373 ; λ 364 — λ 360 et 344.

Il y a donc à supposer que, par l'aide de la méthode au chromate, on peut retirer de la matière première cet élément. Ce but pourrait être atteint aisément en combinant ensemble plusieurs méthodes.

Une fois le néodyme fractionné avec les bandes λ 475 et λ 469 le samarium se montre dans tous les matériaux à base de monazite ou de cérite ; il est renfermé en quantités plus importantes qu'on ne l'avait supposé jusqu'ici. Le fractionnement avec l'acide chromique va jusqu'aux limites pour ce qui concerne les terres de la cérite et de l'yttria. Après cela on arrive à des oxydes colorés en jaune qui contiennent du terbium, de l'yttrium, de l'erbium et du gadolinium.

Bandes inconnues. — D'après Lecoq de Boisbaudran le dysprosium doit montrer comme bandes λ 475 et λ 427,5 ; Soret appelle cet élément x, d'après ces bandes. Krüss et Nilson désignent la terre à laquelle revient λ 475 par x_2 et celle à laquelle correspond λ 427,5 par x_3. Nous voyons donc, dans le cas présent, qu'il n'y a pas de coïncidence des raies de ces éléments et que les manières de voir, à ce sujet, sont encore très partagées. D'après la manière de se comporter de ces deux bandes, mes observations m'amènent à faire constater que l'une peut être intense et nette alors que l'autre ne serait qu'indiquée ; ceci m'est arrivé dans des préparations de néodyme où λ 427 était intense alors que λ 475 était floue. Une autre fois j'ai obtenu une fraction dans laquelle λ 475 était vivace à coté de faibles bandes du néodyme, accompagné sans doute de λ 469 ; là λ 427 n'était qu'indiqué. Il m'est arrivé, pendant mes nombreuses précipitations par les chromates, d'avoir λ 475 toujours en même temps que λ 469. A une diminution d'intensité de λ 469 correspond une augmentation d'intensité de λ 481,2 et λ 444. De ces augmentations de λ 475 et λ 469 on peut conclure que deux terres peuvent exister, dont chacune a une bande d'absorption.

Au sujet de la raie λ 433 que Krüss et Nilson désignèrent par λ 434, je ne puis dire qu'aucune terre ne lui correspond. Tout d'abord il semblait qu'elle se montrait en même temps que λ 475 mais de pré-

(1) *Ber.*, **1892**, XXV, I, 378.
(2) **1882**, *Monatshefte* III, 493. — Von Scheele, **1898**, *Zeits anorg. Chem* XVII, 31

parations ultérieures n'ont pas vérifié ceci. λ 475, λ 433, le samarium et les terres yttriques s'accumulent dans les solutions des nitrates doubles ammoniacaux ; λ 460 montre d'ailleurs les mêmes phénomènes, cette bande d'ailleurs a été aperçue par d'autres expérimentateurs. Schottländer est donc le seul qui ait remarqué ces bandes et leur ait donné comme valeur moyenne λ 460,4. La moyenne de plusieurs mesures est de λ 460. On peut facilement supposer que cette bande appartient au samarium, mais Crookes, V. Bettendorff, Krüss et Nelson, Soret, Thalen et Forsling ont mesuré le spectre du samarium et trouvé pour ces bandes :

Crookes	V. Bettendorff	Krüss et Nilson	Soret	Thalen	Forsling
465,7	469 461,9	463,2	463,5	463	463,2

J'ai obtenu λ 463 ; elle correspond à la moyenne des nombres des quatre auteurs. Le samarium aurait donc comme valeur λ 463,2. Cette bande se montre dans les derniers fractionnements et avec les autres bandes du samarium. La bande λ 460, déjà observée par Schottländer, pourrait donc appartenir à un autre élément.

Sur la possibilité de dédoubler le Praséodyme

Par **M. C.-R. Böhm**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XVI, 1221)

Auer von Welsbach a montré en 1885 que le didyme, considéré jusqu'alors comme un élément, était constitué par deux éléments nouveaux : le *Néodyme* et le *Praséodyme*.

Si l'on fait abstraction des bandes relatives à ces deux corps dans le spectre du didyme on voit qu'il reste encore deux autres raies λ 462,0 et λ 475,0 ; le didyme d'Auer pourrait donc être séparé en trois corps. Crookes a supposé les deux bandes anormales ; Demarçay (1) les a attribuées à un nouvel élément.

Mendelejeff (2) en 1873 employa pour la séparation du didyme et du lanthane des cristallisations successives des azotates doubles en solution neutre. Auer opéra des cristallisations fractionnées de ces sels en liqueur acide ; après une série de fractionnement il arriva à deux solutions : l'une verte, l'autre rouge et renfermant les deux éléments précédents.

Crookes (3) en utilisant un procédé différent de séparation arriva à d'autres résultats. De l'examens pectroscopique cet expérimentateur déduisit que *les deux terres préparées par Auer n'étaient pas à considérer comme appartenant à des éléments chimiques*, mais qu'elles formaient deux groupes moléculaires dans lesquels la molécule complexe didyme avait subi un dédoublement par suite d'un fractionnement particulier.

La même année encore parût un travail de Krüss et Nilson (4) dans lequel une série de produits préparés avec des matériaux de provenance diverse apportaient une preuve nouvelle spectroscopique. A chaque maximum d'absorption correspondait une terre. Comme les solutions ne renfermaient parfois que des traces de Praséodyme, les expérimentateurs n'observèrent pas les raies λ 596,7 et λ 591,7 dans le jaune mais seulement celles de la partie bleue. Ils pensèrent à la suite de cela qu'ils avaient séparé le praséodyme en quatre constituants. A chacune des bandes λ 482,0, λ 469,0, λ 445,1, et λ 444,7 correspondait un élément.

Thomson (5) suppose la présence de cinq éléments dans le didyme et Demarcay (6), par le fractionnement avec l'ammoniaque, les azotates doubles ammoniacaux, les sulfates doubles potassiques et les oxalates, obtint des produits dans lesquels les raies λ, 444,0 et λ 469,0 montraient une égale intensité, en opposition avec les résultats obtenus par Auer sur le praséodyme dont le spectre présentait une plus grande intensité pour λ 444,0 que pour λ 469,0.

Becquerel (7), suivant une autre voie, pût montrer que le praséodyme était dédoublable en étudiant le spectre d'absorption des cristaux en lumière polarisée.

Différentes raies montrent des directions d'absorption anormales ; Becquerel expliqua le phénomène en supposant qu'il était dû à la complexité de l'élément considéré. Parmi ces bandes anormales Becquerel indiqua λ 469,0 comme *caractéristique d'un corps* que Demarçay (8) avait déjà reconnu comme nouveau.

A ce moment Bettendorf (9) entreprit des recherches sur les terres de l'orthite, il trouva après des séries de cristallisations de l'azotate double ammoniacal que dans une fraction (provenant de la solution 7) la raie λ 591,7 ne se voyait pas quoique λ 587,1 fût faiblement distinguable et que λ 581,5, 572,3

(1) Voir Urbain. — *Ann. Chim. Phys.*, **1900**, XIX, 184.
(2) *Lieb. Annalen*, CLXVIII, 59 ; Brauner et Pavlicek, *Chem. Soc.*, **1902**, LXXXI, 1246.
(3) *Chem. News.*, **1886**, LIV, 27.
(4) *Ber. Chem. Ges.*, XX, 2, 2134.
(5) *Chem. News.*, **1887**, LV, 227.
(6) *C. R.*, **1887**, CIV, 580 et CV, 276.
(7) *C. R.*, **1887**, CIV, 165 et *Ann. Chim. Phys.*, **1888**, XIV, 257.
(8) *Loc. cit.*
(9) *Lieb. Ann.*, **1891**, CCLVI, 165.

se soient manifestées avec une certaine intensité. Dans la solution 12 il n'y avait que des apparences des lignes précitées dans le jaune ; λ 576,5 avait la finesse d'un cheveu. La fraction 18 ne montrait que λ 481,3, λ 468,7 et λ 445,2. De ceci Bettendorff conclut que *le praséodyme n'était pas un élément.*

En 1892, Schottländer (1) publia ses recherches si développées sur les terres de la cérite et tira de ces observations, résultant de recristallisations des nitrates doubles ammoniacaux, les conclusions suivantes auxquelles on pouvait accorder quelque vraisemblance :

1° Parmi les constituants du Praséodyme il y a à considérer comme élément un métal possédant un seule bande d'absorption dont le maximum est à λ 468,9.

Cet élément, que nous désignerons d'après d'autres auteurs (Krüss et Nilson) par Diγ, était contenu dans tous les fractionnements.

2° Les autres constituants du Praséodyme forment deux groupes que l'on semble pouvoir séparer par cristallisations successives des azotates doubles ammoniacaux. L'un, désigné par Prα, donne les lignes λ 596,7 et λ 590,0 ; l'autre Prβ est caractérisé par les lignes λ 481,1 et λ 443,9. Prα était sûrement contenu dans les fractionnements de 1 à 9 et Prβ dans toutes les fractions.

Dennis et Charnot (2) déduisent aussi de leurs expériences sur le fractionnement des azotates doubles ammoniacaux que le Praséodyme est dédoublable.

C. V. Scheele (3) a publié un travail étendu sur les sels et le poids atomique du praséodyme ; il s'est élevé contre les données de Bettendorf. Scheele pensait que les observations de Bettendorf étaient entachées d'une erreur qu'il croyait pouvoir expliquer par la dilution croissante des solutions ce qui amenait la disparition des bandes jaunes.

Muthmann (4) opposa à ceci que ces suppositions n'étaient pas bien exactes, car Bettendorf était un observateur ayant une grande expérience et de grands moyens d'investigation. Il ne faut pas oublier que Bettendorff a travaillé sur l'orthite et Scheele sur la monazite. Muthmann ajouta ensuite que ses expériences parlaient en faveur d'un dédoublement du Praséodyme.

Tout récemment Scheele (5) essaya de justifier sa manière de voir, pendant que Chruschtschoff (6) annonçait un troisième constituant du didyme le *Glaucodidyme.*

Les travaux de Brauner, Jones et Rölig furent entrepris avec des préparations de praséodyme de Shapleigh, ceux de R.-J. Meyer (7) avec des produits provenant de la maison Chenal, Douilhet et Cie ; ils ont trait à quelques combinaisons ou réactions de cet élément.

*
* *

Après 2 000 cristallisations des azotates doubles de lanthane et de didyme je me trouvais en présence d'une circonstance tout à fait remarquable ; elle a trait aux spectres d'absorption que Schottlander (8) avait signalé dans son travail si étendu sur les composants du didyme De ce travail il résultait que Schottlander avait obtenu un produit qui, à côté des bandes connues du néodyme et des bandes inconnues en λ 475,0 et λ 460,0, laissait voir encore une bande en λ 469,0 ; cette dernière bande devait être attribuée au praséodyme dans le cas où il n'y aurait pas ici une coïncidence comme celles que Demarçay avait signalées.

Le point le plus étonnant était dans cette occasion que Schottlander en suivant la méthode de fractionnement indiquée dans son travail n'avait pas pu obtenir une semblable séparation. Il décrit seulement une série de cristallisations des azotates doubles ammoniacaux et cette méthode donne, comme je l'ai montré au bout de 2 000 cristallisations et, comme avant moi d'autres chimistes l'avaient reconnu, non seulement du praséodyme et du néodyme mais encore 3 à 4 °/₀ de praséodyme.

J'étais alors en situation d'éclaircir cette contradiction en faisant des recherches sur les produits originaux de Schottlander dont la mort avait laissé en possession le laboratoire de chimie de l'Université de Berlin. M. Fischer les avait mis à la disposition du professeur Muthmann dans le but de recherches ultérieures. Je pus me rendre compte que Schottlander avait obtenu ces intéressants produits, non pas en employant les azotates doubles, mais par précipitation fractionnée des sulfates doubles alcalins, en ajoutant une solution d'azotate de potassium aux solutions des sulfates de terres rares. Ceci se déduisait aussi bien de l'étiquetage des produits que de l'analyse ; ceux-ci étaient des sulfates alcalins doubles. Comment l'expérimentateur, mort malheureusement sur ces entrefaites, avait été amené à dissimuler son procédé de fractionnement dans le travail auquel nous faisons allusion, c'est ce qu'il m'est impossible de dire.

Afin de me faire une idée sur la marche de la méthode de fractionnement, j'opérais moi-même des fractionnements sur un sulfate de didyme avec de l'azotate de potassium qui renfermait encore des quantités notables de lanthane et de terres yttriques.

Les précipités qui se forment sont formés surtout de cristaux qui se déposent facilement, se laissent bien filtrer et se dissolvent dans les acides chlorhydrique et azotique. Le lanthane est enlevé dans le premier fractionnement et la séparation des composants du praséodyme s'effectue lentement. Le néodyme se rassemble dans les dernières solutions en donnant les raies λ 469 et λ 475, tandis que les terres yttriques, comme on devait s'y attendre, restent dissoutes en grande partie jusqu'à la fin. Au

(1) *Ber. Chem. Ges.*, XXV, 1, 378 et 569.
(2) Contribution to the chemistry of didymium, *Am. Chem. Soc.*, XIX, 799-809.
(3) *Zeits. anorg. Chem.*, **1896**, XVII, 310 et XVIII, 352.
(4) *Ber. chem. Ges.*, **1899**. XXXIII, 3, 2654.
(5) *Zeits. anorg. Chem.*, XXVII, 53.
(6) *Journ. russ. phys. chem. Ges.*, XIX, 206.
(7) *Zeits. anorg. Chem.*, XXXIII, **1903**, 31 et 113.
(8) *Loc. cit.*

bout de 25 précipitations j'ai obtenu un oxyde dans lequel les bandes du praséodyme avait notablement diminué tandis que celles du néodyme, ainsi que les bandes λ 475,0 et λ 469,0, avaient augmenté dans le même rapport; pourtant ces préparations étaient encore loin des produits de Schottländer. Le sulfate de néodyme et de potassium est nettement plus facilement soluble dans l'eau que le sel correspondant du praséodyme. Boudouard (1) a mis à profit les différences de solubilité des sulfates potassiques dans l'eau pure pour arriver à une séparation des composants du didyme. En poursuivant mes recherches je suis arrivé sûrement à des produits qui s'accordaient avec ceux de Schottländer. Cette orientation générale fût suffisante pour assurer l'origine de ces produits.

Je fractionnais une solution à 2,5 % de sulfates avec une solution à 1 % d'azotate de potassium, en ajoutant cette dernière goutte à goutte et en agitant pendant que je chauffais. En changeant les rapports et en n'opérant pas à chaud, peut-être arrive-t-on plus vite au bout.

Les indications de Schottländer concordent absolument avec celles que le professeur Muthmann m'avait obligeamment fournies sur les préparations originales; les portions terminales montraient encore un spectre du néodyme avec λ 475,0, λ 469,0 et λ 460,0.

Avant d'avoir eu en ma possession les préparations originales, j'avais préparé à l'aide de la méthode à l'acide chromique une série de preuves matérielles parlant en faveur du dédoublement du praséodyme.

J'avais indiqué auparavant (2) une modification apportée à la méthode à l'acide chromique et montré comment se comportaient les terres. Afin d'éviter des répétitions je renverrai seulement à mes conclusions. Je n'ai pu arriver à mesurer la bande λ 596,7 dans des solutions très concentrées de praséodyme, λ 589,6 se manifestait toujours dans les solutions concentrées et particulièrement quand j'opérais sur des chlorures. Cette ligne λ 589,6 fut observée par moi éventuellement dans une portion qui renfermait du néodyme spectroscopiquement pur. Une autre fois j'obtins une fraction qui donnait; dans le bleu moyen : λ 469,0 elle remplissait l'espace compris entre 489,2 et 444,0 en donnant une très faible absorption. J'ai pu obtenir plus aisément un oxyde qui montrait au spectroscope, à côté du néodyme, la bande λ 469,0. Les fractions moyennes contenaient sans exception des mélanges terreux.

En nous reportant aux observations de Crookes, Krüss, Thompson, Demarçay, Becquerel, Bettendorff, Schottlander, Muthmann, Dennis, Chamot et Chrutschtschoff on peut déduire, avec une certitude relative, de mes fractionnements opérés par l'acide chromique sur de grandes quantités de terres que :

1° Un des composants du praséodyme que nous appellerons Prα possède deux bandes — λ 596,6 et λ 589,6 (591,7 d'après les mesures d'intensité d'absorption de Forsling) (3) ce qui correspond à une absorption dans le jaune. Ce composant paraît être en plus faible quantité par rapport aux deux autres car les deux bandes apparaissent d'abord dans les solutions concentrées.

2° Nous appellerons le deuxième composant Prβ, deux bandes λ 481,1 et λ 444,0 le caractérisent. Comme le produit qui donnait ces caractères spectroscopiques possédait un oxyde de couleur foncée on peut supposer que le composé en question est celui qui est la cause de la formation du peroxyde de praséodyme. On sait que déjà en 1878 Clève avait émis l'opinion que dans le didyme il y avait un élément particulier qui lui communiquait une couleur foncée. Après cela comme les préparations correspondant à λ 469,0 et λ 589,6 possèdent des oxydes de couleur claire et que, par contre, celui qui correspond à λ 481,2 et 444,0 a une couleur brun noir, la cause de la coloration brune du peroxyde de praséodyme est attribuable au Prβ.

3° Le troisième composant du praséodyme, que Krüss avait appelé Diη, nous le désignerons par Prγ; il donne seulement une bande d'absorption en λ 469,0.

Scheele s'est appuyé sur ce fait que par les trois méthodes de séparation, — azotates doubles, oxalates et extraction par l'azotate d'ammonium — le poids atomique et la composition du peroxyde ne changeait pas.

Jusqu'à l'apparition du travail de Scheele (1898) c'était une opinion générale que le praséodyme était de nature complexe. Dans les tables des poids atomiques donnés par la société chimique de Berlin on a enlevé à côté du symbole du praséodyme le point d'interrogation que l'on avait mis auparavant à la suite de ce travail.

Un coup d'œil sur l'histoire des terres rares apprend que toute la difficulté, git dans les fractionnements. La solution de ce problème a trompeur engagé plusieurs fois des expérimentateurs à accorder à de semblables produits le nom d'élément.

Je me contenterai de rappeler seulement l'histoire du didyme. Des expérimentateurs comme Marignac, Clève, Bunsen et Nilson étudièrent ses sels, déterminèrent son poids atomique sans s'apercevoir de sa nature complexe. *Le didyme*, substance bien déterminée, *avait tous les caractères d'un élément !*

Il s'écoula 35 ans. Delafontaine soupçonna que le didyme était un corps complexe. Des observations spectroscopiques conduisirent Lecoq de Boisbaudran à la découverte du samarium. Delafontaine reprit alors ses expériences et publia que sa terre était un mélange de samarium et d'une autre terre n'ayant pas de spectre d'absorption. Il l'appela décipium qu'il avait choisi au début pour le mélange.

Plus tard je me souviens de la découverte du Thulium et de l'Holmium dont les bandes d'absorption avaient été observées par Soret avant la découverte de Clèves et signalées comme appartenant à de nouveaux éléments.

---

(1) *C. R.*, **1898**, CXXVI, 901.
(2) Voir le mémoire précédent.
(3) *Zeits-ang. Chem.*, **1902**, n°, 50.
(4) *Bihang till Kongl. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar*, XVIII, (1), n° 4 et n° 10.
(5) *Ueber einige Lanthan und Didymverbindungen, Oefversigt of Konglia Svenska Vetenskaps Akademiens Förhandlingar.*, **1878**.

Ces deux éléments qui devaient leur découverte à l'analyse spectrale et qui jusque là n'avaient été séparés qu'incomplètement sont considérés aujourd'hui comme un corps unique, après que Lecoq de Boisbaudran a pu trouver de l'holmium dans le dysprosium et en séparer le véritable holmium.

A la suite de ces observations il n'est guère compréhensible pourquoi l'on accorde plus de croyance aux recherches de Scheele qu'à celle d'un grand nombre d'autres expérimentateurs.

Ces doutes sur la nature élémentaire du didyme serviront à montrer bientôt, par leur légitimité, que les travaux des expérimentateurs auxquels nous nous sommes référés ont atteint leur but, c'est-à-dire la préparation à l'état pur de ces produits.

Thorium ; Carolinium ; Berzélium

Par **M. Charles Baskerville**

(*Journal of the American Chemical Society*, **1904**, XXVI, 922,)

Ce travail forme un résumé historique de la découverte du thorium et des questions soulevées relativement à son caractère élémentaire.

Ce qui a été publié, relativement à ce sujet, permet de déduire que le thorium n'est pas un corps élémentaire radioactif. La nature complexe de ce corps est nettement montrée par la manière dont ses sels se comportent avec les sels organiques, principalement avec la phénylhydrazine. Les poids atomiques que l'on obtient varient de 212 à 252 ; l'ancien nombre trouvé était de 232,5.

De l'oxyde de thorium, provenant de différentes sources, fut transformé en chlorure en traitant le mélange d'oxyde et de charbon, chauffé dans un tube de quartz, par un courant de chlore sec. Un chlorure volatil « Weisser Dampf » de Berzélius fut obtenu en faisant varier la température et la durée de la réaction. L'oxyde légèrement verdâtre obtenu avait un poids spécifique de 0,47 et l'élément le berzélium avait un poids atomique de 212, il était tétravalent.

On éleva la température du tube, ce qui amena la distillation du tétrachlorure de thorium ; le résidu donne un oxyde rose gris, ayant un poids spécifique de 11,26 et un poids atomique de 255,6 (carolinium).

Le nouveau thorium, c'est-à-dire celui qui était extrait du berzélium et du carolinium, a un poids atomique de 220,6 et un oxyde blanc de poids spécifique 9,2. Le thorium primitif avait un poids atomique variant de 232,5 à 232,6 et un oxyde de poids spécifique 10,5.

Le bioxyde de thorium primitif devient phosphorescent sous l'influence des rayons ultra violets comme la zircone. Les oxydes de carolinium et de berzélium n'ont pas cette propriété, alors que le *nouveau thorium brille avec une luminosité croissante à mesure que* diminuent les nouvelles substances. Toutes ces substances sont radioactives.

On remarque certaines différences chimiques, par exemple avec les bases organiques, avec l'acide fumarique, etc. L'oxyde de carolinium est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré alors que les oxydes de berzélium et de thorium ne le sont pas.

Des renseignements fixes sur le spectre nous font défaut. De fait, les portions limitées du spectre (d'arc ou d'étincelles) montrent que les corps sont identiques ; les matières ne sont pas encore suffisamment pures et les renseignements spectraux suffisamment complets pour garantir une acceptation finale de ces résultats, bien que l'évidence soit favorable à l'admission de deux membres nouveaux dans la famille des éléments chimiques.

Les phénomènes merveilleux de la radioactivité, dont la description a occupé la littérature chimique pendant ces dernières années, ont amené à se poser la question de savoir si, pour la solution du problème, il n'y avait pas à craindre de porter atteinte aux conceptions fondamentales relatives à la conservation de l'énergie (de quelque façon quelle puisse être mesurée). Naturellement on a eu à s'occuper du thorium dont la radioactivité fut mentionnée, indépendamment, par Schmidt (1) et Curie (2), et étudiée d'une manière étendue sous les deux points de vue par Rutherford, Soddy et leurs collaborateurs (3), Giesel (4), Hofmann et Zerban (5), Owens (6) Pegram (7) et d'autres (y compris l'auteur (8). D'autres communications concernant nos recherches sur le thorium n'ont pas encore été publiées par nous dans l'espoir d'arriver à une solution du problème difficile concernant l'étude de cet élément.

Quoique ce travail soit loin d'être complet, nous pensons avoir suffisamment de preuves de la complexité de cet élément pour tirer quelques conclusions. En outre, la grande quantité d'expériences

---

(1) *Wiedemann'sAnnalen*, LXV, 141, **1898**.
(2) *C. R.*, CXXVI, 15. — *Thèse de Mme Curie*, Fac. des Sciences, Paris, **1902**.
(3) Voir *Philosophical magazine ; Proceedings of the chemical Society*, XVII, 2, **1902** ; *Transactions*, LXXXI-LXXXII, 476, **1902**.
(4) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XXXIV, 3776, **1901**.
(5) *Ber. chem. Ges.*, XXXV, 533 et 1447, **1902**, et XXXVI, 3093.
(6) *Philosophical magazine*, octobre **1899**.
(7) *Physical Rewiew.*, XVII, 424, **1903**.
(8) *Journ. of the chemical american Society*, XXIII, 761, **1901**.

portant sur les éléments à poids atomique élevé nous oblige à publier nos résultats car ces derniers peuvent être utiles à d'autres (1).

En 1817, Berzélius, alors qu'il faisait des recherches sur un minéral inconnu de Finbo et sur la gadolinite, crut avoir trouvé un oxyde d'un métal inconnu, le thorium (2). Ce nom était attribué à tort, car le corps examiné n'était pas aussi simple qu'il le croyait ; aussi, plus tard, en 1828, Berzélius attribua-t-il le nom de thorium au métal de la thorite.

Il n'y a pas, dans l'histoire de la chimie, peu d'exemples de travaux relatifs à un élément ou à un composé qui n'aient été stimulés par son application industrielle et la demande y occasionnée. Ceci est surtout vrai pour le thorium. Le premier brevet pris par Auer von Welsbach (3), marque le début de l'intérêt scientifique concernant la nature de son manchon. Les perfectionnements apportés à la méthode pour le traitement de la matière première sur une grande échelle ouvrirent la porte à de nombreuses recherches. Bien que l'on ait défini avec précision les éléments de la question grâce aux travaux de : Nordenskjold (4), Petterson (5), Troost et Ouvrard (6), Berlin (7), Delafontaine (8), Bakhuis-Roozeboom, Urbain, Jannasch, Brauner, Kosmann, Chavastelong, Muthmann, Locker, Dennis, Matignon, Böttinger etc. (9). La conduite anormale de certains composés a posé différents points d'interrogations relativement à sa nature élémentaire.

Chroutschoff (10) a signalé un élément associé au thorium dans certains zircons et certains sables monazités. Bien que l'on ait peu de renseignements sur ce travail, le poids atomique de 220 fut attribué à cet élément qui avait été déterminé spectroscopiquement. Comme Crookes a remarqué que le spectre du thorium est même encore plus compliqué que celui du fer, il est donc nécessaire d'avoir plus de renseignements. Auer von Welsbach (11) a insisté sur ce que le thorium devait être de nature complexe.

En 1898, ainsi qu'il a été dit plus haut, G.C. Schmidt (12) et M. Curie (13) ont signalé chacun de leur côté la radioactivité du thorium provenant de la pechblende de Bohême. Peu de temps après, la découverte des rayons de Becquerel (14), Crookes (15) a montré que par le fractionnement de l'azotate d'urane, au moyen de l'éther on pouvait obtenir des composés qui n'agissaient pas sur les plaques photographiques. Ceci indiquait la séparation d'une nouvelle substance (Uranium X) et que la radioactivité n'était pas une propriété inhérente à l'élément uranium, ainsi que l'affirmait M. Curie (16).

Soddy et Rutherford (17) ont démontré que les matières qui possèdent des rayons β seules étaient ainsi séparées et que le soi-disant uranium inactif (à la plaque photographique) donnait encore des rayons α qui ionisent encore les gaz et peuvent être décelés au moyen de la méthode électrique. Crookes, dans la même communication, indiqua quelques expériences préliminaires sur des composés du thorium et suggéra « la possibilité de séparer le thorium de la substance radioactive » (18).

En 1899, Debierne (19) sépara de la pechblende une substance fortement active, l'actinium (20). L'auteur a indiqué quatre méthodes pour arriver à la séparation : précipitation d'une solution faiblement acide par le thiosulfate de sodium, traitement de l'hydroxyde par l'acide fluorhydrique et le fluorure de potassium, précipitation du nitrate neutre par l'eau oxygénée et précipitation du plomb ou du baryum à

(1) Quand je publiais mes premières recherches sur la complexité du thorium, j'écrivis au prof. Bohuslav Brauner pour lui dire que je croyais que ce que j'avais trouvé devait renverser tout ce qui concernait cet élément. Je le priais alors de m'envoyer un échantillon du corps qu'il avait préparé absolument pur et dont il s'était servi dans ses remarquables déterminations de poids atomiques. Je ne reçus aucune réponse à ma lettre et je n'aurais pas su que cette dernière était parvenue à destination sans la circonstance que je vais mentionner. Le Dr Brauner publia une courte notice qui indiquait nettement que le thorium était un corps composé. Ayant consacré quelques années moi-même à un travail du même genre, bien qu'en suivant une voie différente, je publiais dans les huit jours une communication. Dans la crainte que l'on ne se méprenne, je fais connaître les faits que j'ai énoncés plus haut. Dans une lettre écrite au rédacteur en chef du *Chemical News*, le Dr Brauner proteste contre ma note, trouvant qu'il y avait une insinuation de ma part sur ce qu'il s'était servi de renseignements contenus dans une lettre privée ; il donnait des extraits de la lettre dans laquelle je ne donnais aucune méthode sur la manière de procéder (ma lettre avait donc été reçue). En outre, il donnait comme excuse, pour ne pas m'avoir répondu, que je marchais sur ses brisées. Il me semble maintenant qu'un grand nombre de personnes ont marché sur ses brisées. Je n'avais pas l'intention de faire des réflexions sur cette lettre, mais j'ai cédé aux sollicitations de nombreux amis. Je ferai une observation toutefois sur sa prétention à se réserver ce champ d'investigation, de fait notre travail a été effectué suivant deux directions différentes et il a conduit à des conclusions identiques.

(2) On consultera avec fruit pour l'historique de la question, supprimé ici dans la traduction, le *Moniteur Scientifique*, qui a publié des mémoires détaillés sur ce sujet, **1903**, 7 et 545.

(3) *Moniteur Scientifique*, **1894**, brevets p. 136 et suivantes.

(4) *Jahresbericht*, XIII, 134.

(5) *C. R.*, XCI, 232.

(6) *Id.*, CII, 1422.

(7) *Poggendorff's Annalen*, CXIX, 56, **1863**.

(8) *Ann. chem. Liebig.*, CXXXI, 100, **1864**.

(9) Jouet. — *Smithsonian Miscellaneous Collections*, n° 1374.

(10) *Journ. phys. chem. ges.*, XXIX, 206. — *Chemiker Zeitung*, **1890**.

(11) *Chem News*, XXXV, 255. — *Journ. für Gasbeleuchtung*, **1901**, 661.

(12) *Wied. Ann.*, LXV, 141.

(13) Thèse, **1903**.

(14) *C. R.*, CXXII, 420, 501, 559, 689, 762, 1086, **1896**.

(15) *Proc. Royal. Soc.*, LXVI, 406, **1900**.

(16) *C. R.*, CXXVII, 175.

(17) *Prov. chem. Soc.*, XVIII, 121.

(18) *Loc. cit.*

(19) *C. R.*, CXXIX, 593.

(20) *C. R.*, CXXX, **1900**, 906 et *Mon. Scient.*, **1904**.

l'état de sulfates, ce qui entraîne la matière radioactive. Alors que les données physiques caractéristiques : poids atomique, poids spécifique, spectre, etc. n'ont pas encore été obtenues, les caractéristiques qualitatives des propriétés radioactives sont parfaitement définies.

Hofmann et Zerban ([1]) ont examiné un certain nombre de minéraux dont on extrait le thorium et ont prouvé que dans ces mêmes minéraux, il y avait de l'uranium. Les oxydes de thorium de tous ceux-ci étaient radioactifs. La gadolinite de Norvège, l'orthite et l'yttrotitanite, exempts d'uranium, donnent un oxyde de thorium n'agissant ni sur la plaque photographique, ni sur l'électroscope ([2]). La radioactivité de l'actinium consiste essentiellement en rayons ou émanations découvertes simultanément par Rutherford ([3]) et M. et M. Curie ([4]). Les gaz émis par le radium et le thorium sont radioactifs temporairement et peuvent être condensés à $-150°$ et $-120°$ respectivement.

Le travail de Hofmann et Zerban, concernant l'activité primaire du thorium mise en doute par Barker ([5]), a été soutenu par le plus jeune des deux auteurs ([6]) qui a déterminé la présence de 0,038 à 0,04 % d'oxyde d'uranium dans la monazite provenant de Bahia et de la Caroline du Sud. Tandis que l'uranium de ce sable était tout à fait radioactif, l'oxyde de thorium déchargeait l'électroscope en 2'40"; 2'45 et 3'5" (l'instrument sans substance radioactive se déchargeait en 3'25'). L'activité β affectait la plaque photographique en 24 heures. Nous allons bientôt voir la raison de tous ces détails qui viennent d'être donnés.

Brauner ([7]) constata que l'oxalate de thorium et de tétrammonium heptahydraté, qu'il employa lors de ses déterminations du poids atomique de cet élément ([8]), s'hydrolysait quand on diluait sa solution aqueuse. Par ce moyen il obtenait deux constituants qu'il appelait *thorium-α* et *thorium-β* et auxquels il attribua des poids atomiques de 220 et 260-280. Jusqu'à présent il n'a pas été fait d'autres publications sur ce sujet ; en même temps l'auteur indiqua indépendamment les résultats de ses observations de cinq années qui l'amenaient à signaler un autre élément, le *carolinium* ([9]). Depuis cette époque j'ai moi-même fait un certain nombre de communications dans le même sens.

Il a été indiqué que le *carolinium* était plus actif que le thorium pour le corps à l'état de pureté, à l'époque où on l'examina par voie photographique, et plus tard en faisant usage de la méthode électrique ([10]). Cette détermination fut faite par le Dr Georges B. Pegram de l'Université de Colombia. Il était dit dans le mémoire : « Je ne suis pas prêt à déclarer que la nouvelle substance obtenue n'est pas le troisième corps radioactif indiqué par Debierne dans la pechblende, l'actinium, qu'il indique devoir appartenir au groupe du fer. » De ce qui va suivre il est évident que l'actinium et le carolinium ne peuvent être les mêmes. En effet le second n'a presque rien à faire avec la radioactivité alors que c'est la *raison d'être* du premier.

Les élégantes recherches de Rutherford et Soddy ([11]) ont prouvé qu'il ne peut y avoir aucun doute sur l'existence d'une nouvelle substance radioactive (thorium X), telle qu'elle est extraite des minéraux sans tenir compte de leur composition chimique. Ce sur quoi Hofmann et Zerban attirent fortement l'attention.

Des sels soi-disant purs de thorium contiennent un constituant radioactif qui peut être concentré chimiquement par précipitation avec l'ammoniaque (le filtrat renferme le thorium X) ([12]) et lavant l'oxyde avec de l'acide ou même de l'eau. Les résidus obtenus par l'évaporation de la solution ammoniacale dans le premier cas sont 1000 fois aussi actifs que l'original, et « sont exempts de thorium ou n'en contiennent que des traces ; redissous dans l'acide azotique, ils ne paraissent pas en donner de réactions caractéristiques ». Le résidu provenant des lavages à l'eau devient 1800 fois plus actif et, après transformation en sulfate, Rutherford et Soddy déclarent « *qu'aucune autre substance que le thorium ne pût être découverte par analyse chimique*, bien que la quantité fût trop petite pour faire un examen approfondi ».

Sous l'influence de cette idée, l'auteur pria le Dr H. S. Miner, chimiste à la *Welsbach Lighting Company*, de mettre de côté certains résidus ammoniacaux obtenus dans le procédé d'extraction et de purification de l'oxyde de thorium provenant de la monazite et servant à fabriquer les manchons. Les résidus calcinés de l'évaporation de plus de 100 litres de cette liqueur ont produit un effet très notable sur la plaque photographique, et ont montré une radioactivité trois fois aussi forte que celle du thorium quand on se sert de la méthode électrique avec l'appareil de Dolezalek. La radioactivité restait constante pendant un certain nombre de mois ; le corps ne donna *aucune des réactions chimiques et ne montra aucune des lignes du thorium dans le spectre de l'arc* (on faisait usage pour cette dernière expérience d'un grand réseau ([13]) de Rowland). Le Dr Miner est en train de nous procurer une grande quantité de matière première. Aussitôt en possession de cette substance nous nous livrerons à des expériences.

L'auteur, en travaillant avec Lichtenthaeler ([14]), a obtenu des corps fortement radioactifs qui furent

(1) *Ber. chem. ges.*, XXV, 531, **1902**.
(2) *Loc. cit.*, 533 et 145.
(3) *Phil. Mag.*, XLIX, 2, **1900** ; V, 95, **1903**.
(4) Rapp. au congrès intern. de Physique, **1900**, III, 79.
(5) Radioactivity of thorium minerals, *American Journ.*, *Sc.*, XVI, 164, **1903**.
(6) Zerban. — *Ber. chem. ges.*, XXVI, 3901, **1903**.
(7) *Proc. chem. Soc.*, XVII, 67, **1901**.
(8) *Journ. chem. Soc.* (*Trans*), LXXIII, 951, **1898**.
(9) *Journ. chem. americ. Soc*, 761, XXIII.
(10) *Proc. chem. Soc.*, XVIII, 2, **1902**.
(11) Rutherford et Soddy. — *Phil. Mag.*, **1902**, 370.
(12) Dr W. J. Humphroys. — Lab. de physique de Rouss, de Broadway, Université de Virginie.
(13) Thèse pour le grade de « Master of Science ».
(14) *C. R.*, CXXVII, **1898**, 175.

essayés par la méthode photographique ; ils provenaient des oxydes de thorium, cérium, didyme et des résidus de phosphates des mêmes métaux, tous ces composés étant extraits par nous-mêmes des sables de la monazite de la Caroline du Nord. En outre, nous obtînmes un corps extrêmement actif en précipitant la solution de sulfate par l'acide sulfhydrique, ce qui indique peut-être, mais pas nécessairement, la présence du *polonium* (1) d'après M. et Mme Curie.

Quand nous considérons que le chlorure de baryum contenant du radium peut être précipité par l'acide sulfurique ou le nitrate d'argent et que les filtrat ou précipité obtenus ainsi, en supposant qu'ils ne contiennent pas de ce corps remarquable, sont encore radioactifs (2), nous pouvons facilement comprendre comment dans un minéral ou un sel un corps radioactif peut être ressemblant à un des constituants, s'attache aux différents composants et les suit jusqu'à la fin de toutes les opérations chimiques. Comme on a mis en avant l'opinion que l'uranium pouvait devoir ses propriétés radioactives à la présence de petites quantités de *polonium* ou de *radium*, Mme Curie déclare (3) que cela ne peut-être vrai et ajoute dans une autre communication (4) que la propriété d'émettre des rayons... qui agissent sur la plaque photographique... est une *propriété spécifique de l'uranium et du thorium*, puis que *la condition physique du métal semble être d'une importance tout à fait secondaire* et que *l'uranium et le thorium sont pratiquement seuls actifs.*

Il est tout à fait en dehors de la pensée de l'auteur de critiquer ce travail si brillant, et qui restera tel encore longtemps ; mais des recherches très minutieuses l'ont mis en face de circonstances extraordinaires en ce qui concerne ceux qui sont à la recherche de la vérité scientifique. La puissance que possède le thorium de produire l'activité telle que l'indiquent Rutherford et ses collaborateurs (5) est très intéressante en même temps qu'elle vient en aide à notre manière de voir. Mme Curie dit : « je n'ai jamais trouvé de différences marquées entre les activités relatives des mêmes composés ». Par analogie on peut en dire autant du thorium. Nous avons obtenu des composés semblables de fractions de thorium, mais qui diffèrent dans leur radioactivité ; dans certains cas, cette dernière varie de 1 à 3.

Metzger (6) a publié une méthode, nouvelle et intéressante, pour la séparation du thorium, du cérium, du lanthane et du didyme, basée sur la précipitation d'une solution neutre de thorium par une solution alcoolique à 40 % d'acide fumarique. L'auteur et Lemly (7) ont vérifié ces observations, autant que cela est possible en ce qui concerne une méthode analytique. En appliquant cette méthode à du thorium, accepté comme chimiquement pur, nous avons obtenu un filtrat qui donnait, par évaporation, un oxyde grisâtre ayant une radioactivité tellement forte, par la méthode électrique, que le Dr Pegram déclara que cet oxyde se comportait comme s'il avait été « saupoudré avec du radium (8) ». Cette propriété diminua rapidement et l'action tomba de 42 à 12,4 en huit jours et à 3,3 au bout de neuf autres jours, l'uranium étant pris comme unité. Trente-deux jours plus tard, on trouvait encore 3 comme activité et pratiquement cette activité resta constante. Les valeurs correspondantes obtenues pour le précipité de thorium, qui constituait en réalité le tout, étaient : 0,63 ; 0,92 et 1. Réellement, il n'y a qu'une interprétation logique à tirer de ces résultats, c'est l'existence d'un corps radioactif avec le thorium et différent de cet élément. Crookes a prévenu les expérimentateurs à temps de se défier de la méthode photographique pour les déterminations de la radioactivité ; aussi nous sommes-nous guidés sur la méthode électrique, toutefois, on peut encore obtenir des observations très intéressantes avec la méthode photographique qui fût employée pour obtenir des résultats grossièrement quantitatifs, mais en aucun cas comparables à ceux que donnait l'autre procédé. Cette méthode aide beaucoup pour trouver l'activité β alors que les rayons α sont le facteur le plus important dans l'ionisation des gaz sur laquelle est basée la méthode électrique. Des différences persistantes dans la radioactivité des préparations obtenues par divers procédés chimiques ont été notées et la même méthode de préparation a pu donner des différences continuelles dans la radioactivité mesurée, soit par la même méthode, soit par des méthodes différentes.

Rutherford (9), M. et Mme Curie (10), ont montré que les radiations α, ou émanations suivant le premier de ces expérimentateurs, sont facilement enlevées des composés halogénés du radium et de l'oxyde de thorium et peuvent être condensées dans l'air liquide (L'auteur ne discutera pas la nature de ces émanations ; dans une autre communication il envisagera cette question (11). Qu'il nous suffise de dire que nous avons répété avec succès ces expériences et que nous avons appliqué la même méthode à un grand nombre de minéraux, authentiquement radioactifs, et dans tous les cas où l'on savait que ces minéraux contenaient de l'hélium on parvenait à condenser leur émanation. Nous avons obtenu les émanations de minéraux contenant du thorium et de l'uranium, mais nous n'avons pu obtenir des émanations sur un écran fluorescent de sulfure de zinc avec les minéraux uniquement thorifères.

Le travail très intéressant de Rutherford sur le thorium X, travail poursuivi par son collaborateur Soddy et leurs élèves, donnait à penser que l'on arriverait à se convaincre de la radioactivité primaire

---

(1) M. et Mme Curie, Giesel, Elster et Geitel, Markwald, etc.
(2) *Revue générale des sciences*, janvier **1899** ; *C. R.*, *loc. cit.*
(3) M. et Mme Curie, Bémont. — *C. R.*, CXXVII, **1898**, 1215.
(4) *Loc. cit.*
(5) *Loc. cit.*
(6) *Journ Chem. Am. Soc.*, XXIV, **1902**, 901.
(7) Travail non publié.
(8) Correspondance personnelle. Il est probable que le Dr Pegram publiera prochainement une communication de tous ses résultats.
(9) *Loc. cit.*
(10) *Loc. cit.*
(11) Sera bientôt publiée.

du thorium mais on peut obtenir néanmoins une explication des faits en considérant de petites quantités de matières fortement radioactives et qui, jusqu'à présent,n'ont pu être concentrées suffisamment pour un examen chimique approfondi. Néanmoins, elles peuvent agir au point de vue radioactif. Il n'est pas hasardé d'émettre l'opinion que cela serait dû à de l'actinium. Devant les faits, brutalement énumérés, il semble pouvoir se déduire que le thorium n'a pas la radioactivité primaire, pas plus que l'eau contenant un sel de radium n'est primairement radioactive, même après distillation, où malgré qu'elle ne contienne plus de sel elle est encore radioactive. Il doit être bien entendu que cette communication ne constitue pas une critique des travaux entrepris par M. Mac Gill. Il faut se rappeler que la radioactivité est bien plus délicate que l'analyse spectrale, par suite une quantité appréciable radioactivement peut ne pas être décelable spectroscopiquement. En outre, les composés du radium présentent une force radioactive inusitée avant qu'un changement non mesurable se produise dans le poids atomique du baryum, métal auquel il est associé.

Bien que jusqu'à présent, nous n'ayons pas obtenu de préparations de thorium absolument exemptes de radioactivité, nos observations confirment celles de Rutherford et de ses collaborateurs. La conclusion à laquelle on arrive c'est que le thorium, tel qu'il est extrait ordinairement de minéraux complexes ou mélangés, contient un corps primaire radioactif peut-être semblable à ce qui serait le vrai thorium, mais pas forcément.

De ce que nous venons de dire, il résulte qu'il n'y a aucune chose semblable à la radioactivité étant donné que la quantité du corps manifestant cette propriété est négligeable au point de vue spectroscopique et. par conséquent, incapable d'influencer chimiquement et physiquement, d'une manière marquée, le thorium pur dans les phénomènes que nous allons reproduire brièvement.

Il y a quelques années, l'auteur et M. Davis ont commencé un travail sur le poids atomique du thorium ; un compte rendu complet des objections relatives aux méthodes qui s'y rattachent sera donné en temps utile. Comme nous travaillions avec des matières de provenance très variées les différences observées ne pouvaient provenir de méthodes fautives. Au milieu des recherches de Brauner et des travaux effectués dans ce laboratoire, le problème à résoudre se ramenait à se procurer une substance aussi pure que possible, exempte des constituants qui la contaminent.

Dans le travail de Smith et Jefferson (1) sur la séparation des terres rares au moyen des bases organiques, il était dit que le thorium donnait un précipité jaune avec la phénylhydrazine. Allen (2) remarqua qu'avec du thorium pur le précipité était blanc et se formait quantitativement. Bien qu'Allen ne mentionne pas que la source de sa matière première était exempte d'uranium, on peut admettre ses observations comme correctes, ainsi que cela a été noté précédemment par l'auteur et Lemly (3). Le précipité formé par la phénylhydrazine en présence de thorium pur est d'abord blanc et gélatineux, il se colore rapidement par suite de la décomposition du précipitant. Nous avons observé que le thorium peut être fractionné au moyen de la phénylhydrazine. Par l'addition d'une quantité insuffisante de réactif, on obtint d'abord un précipité lourd floconneux qui se colora. En ajoutant une nouvelle quantité de réactif on obtint un précipité blanc gélatineux qui se colora également par la décomposition du précipitant. Ces substances sont différentes ainsi que le montrent les variations de la radioactivité, déterminée par les deux méthodes, et la solubilité des oxydes dans l'acide chlorhydrique.

Jusque là nous avons trouvé impraticable le fractionnement, dans un laboratoire et sur une large échelle, des composés du thorium au moyen de la phénylhydrazine ; le précipité gélatineux bouchait la matière filtrante que nous avions essayée. La succion à travers la porcelaine dégourdie qui avait été employée avec succès dans tous les travaux sur les terres rares, faits dans ce laboratoire, échoua complètement.

Il faut diriger l'attention sur ce fait que tous les différents constituants sont précipités par ce réactif mais avec des vitesses diverses. La rapidité des réactions est donc le point capital. La difficulté ne résidait pas seulement dans la filtration qui peut-être faite assez facilement quand les précipités se sont formés et déposés ; mais une séparation rapide, évitant l'ennui résultant de la décomposition de la phénylhydrazine et des réactions variées subséquentes, est difficile à réaliser. L'emploi d'un centrifugeur promettait le succès, il le réalisa ; son emploi paraissait recommandable au point de vue commercial, les raisons qui suivent montrent qu'il ne doit pas être recommandé. La machine qui était à notre disposition ne permettait que de travailler 20 centimètres cubes à la fois. La solution doit être faible. Nous avons considéré comme essentielle d'avoir une provision suffisante pour la purification. L'ancien procédé de précipitation fractionnée dont on a tant critiqué la lenteur n'est rien en comparaison de celui que demande le procédé basé sur l'emploi de cette base aromatique ; ce dernier est infiniment plus long.

Des fractions furent obtenues donnant des poids atomiques de 214, 228, 235, 242, 249 et 252. L'original avait donné 232,5 et 232,6.

Ce procédé fut abandonné pour reprendre la méthode, autrefois poursuivie isolément par l'auteur et en collaboration avec le Dr Davis, pour la détermination du poids atomique du thorium : préparation du tétrachlorure cristallisé en chauffant le bioxyde de thorium mélangé avec du charbon de sucre dans une atmosphère de chlore. Il n'est pas nécessaire de donner ici le détail de notre procédé que nous décrirons plus tard complètement ; nous nous contenterons de dire qu'il était inutile d'employer des tubes de verre dur, étant donné qu'il se formait des chlorures aux dépens du verre. Nous avons trouvé impossible d'obtenir une correction définie ainsi que Richards (4) l'avait fait dans son élégant travail sur l'uranium.

(1) Aromatic Bases ase precipitants for rare earths metals. *Journ. Am. Chem. Soc.*, XXIV, **1902**, 540.
(2) *Loc. cit.*, XXV, **1903**, 421.
(3) Travail non publié, donné en résumé à la séance de Pittsburg, **1902**.
(4) Atomic Wight of uranium, Richards et Merigold, *Chem. News*, LXXXV, **1902**, 177, 186, 201, 207, 222, 229, 249.

Des tubes de quartz de 2 centimètres de diamètre furent chauffés dans des tubes de porcelaine placés dans un fourneau. Une nacelle de charbon renfermant le mélange d'oxyde de thorium et de charbon fut introduite dans le tube. On utilisait du chlore liquide provenant d'un cylindre ; on le desséchait parfaitement et le faisait arriver directement sur la nacelle par un tube de quartz plus petit. Au moyen de robinets de verre on avait aménagé un dispositif empêchant tout retour en arrière de particules volatiles. Comme Berzelius, précédemment, et l'auteur l'avaient remarqué, quand on opère avec soin on obtient un chlorure volatil. « Weisser Dampf », absorbable par l'alcool et qui, d'après le premier de ces expérimentateurs n'est pas du *thorium pur*, mais vient toutefois de composés purs de cet élément. Ceci a été vérifié en appliquant la méthode au thorium obtenu de diverses provenances, y compris une petite quantité d'une préparation très pure qui avait été employée par Clèves, dans sa détermination du poids atomique, et qui avait été donnée au Dr F. W. Clarke de Washington qui nous l'a fort obligeamment prêté. Par conséquent, il semble résulter de ceci que ce chlorure volatil provient du thorium lui-même ou de cette matière, qui se sépare avec le thorium, quand on l'extrait des différents minéraux. De magnifiques cristaux, en forme de fougères, de tétrachlorure de thorium se forment à l'intérieur des tubes de quartz. Il restait dans la nacelle de carbone des quantités variables de résidu largement transformé en chlorure, ce résidu dépendant de la température du fourneau et de la durée de la chauffe qui variait de 2 à 10 heures. Ces résidus accumulés furent retransformés en oxyde et soumis au même traitement. A chaque opération, on constatait une diminution de la quantité de chlorure qui se déposait à l'état sublimé. Après la troisième redistillation l'oxyde du résidu fut mis à digérer avec de l'acide fluorhydrique et de l'acide chlorhydrique concentré pour le débarrasser des impuretés provenant du tube de quartz et du carbone. Cet oxyde est *soluble dans de l'acide chlorhydrique concentré*, on peut le faire cristalliser par évaporation. Ceci n'est pas le nouvel oxyde de thorium Th^3O^5 décrit par Locke (1) ou cet unique composé du thorium qui a causé un vif débat entre Steven (2) et Wyrouboff et Verneuil (3). La matière ainsi obtenue donnait un poids atomique de 241,7 (tétravalent).

Ce chlorure fut recristallisé de l'acide chlorhydrique concentré trois fois jusqu'à l'apparition d'aiguilles cristallisées fines. La matière fut transformée en oxyde par solution dans l'eau, dans lequel il était parfaitement soluble sans opalescence (4) ; on précipita par l'ammoniaque et calcina l'hydroxyde gélatineux dans du platine, après lavage dans un vase du même métal. On le fit digérer dans de l'acide chlorhydrique dilué, dans les acides azotique et chlorhydrique, puis il fût lavé à l'eau pure et ramené à poids constant.

Dans notre premier travail publié sur le thorium nous avions attaché une certaine importance aux poids spécifique des différentes fractions comme étant un moyen de suivre la marche de la désintégration. Quelque doute s'introduisit dans notre esprit à la suite du travail de l'auteur et de Mills (5) étant donné que des variations dans la valeur du poids spécifique étaient constatées suivant les modes de préparation. Toutefois nous apprîmes que des résultats comparables avaient été obtenus quand l'oxyde était préparé de la même façon chaque fois. Le poids spécifique de cet oxyde fut déterminé :

Poids de matière	Poids spécifique
0,7992	11,25
0,8973	11,27

Le poids spécifique de l'oxyde de thorium (6) primitif était :

Poids de matière	Poids spécifique
2,0730	10,54
3'4773	10,51

Le poids atomique (7) fut alors déterminé :

Oxyde employé	Sulfate obtenu	Equivalent	Poids atomique
1,659290	3,434914	63,875	255,5
0,524214	0,819361	63,975	255,9
0,549331	0,854810	63,900	255,6

La méthode habituellement employée fut celle de G. Krüss, avec certaines variantes, à savoir que l'on chauffait dans un bain spécial muni d'un thermomètre à mercure, sous pression de 20 atmosphères montant jusqu'à 570°, vérifié par la Reichs-Anstalt.

Ce n'est pas le lieu de discuter ici la méthode au sulfate. Il est bien connu que ce mode opératoire ne présente pas un grand degré de précision, mais il est suffisant pour le genre de travail qui nous occupe. On continua à traiter avec de nouvelles quantités d'acide sulfurique jusqu'à poids constant. On opéra par la méthode des oscillations avec une balance de Sartomis bien établie. Les produits employés, acide et ammoniaque, furent redistillés dans du platine, ils ne donnaient aucun résidu pondérable. L'acide sulfurique n'avait pas été redistillé, il ne donnait pas non plus de résidu.

(1) *Zeits. anorg. Chem.*, VII, **1894**, 345.
(2) *Zeits. anorg. Chem.*, XXVII, **1901**, 41 ; XXXI, **1902**, 368.
(3) *Zeits. anorg. Chem.*, XXVIII, **1901** 90 ; XXXII, **1902**, 376.
(4) Voir chlorure de Locke.
(5) Non publié.
(6) Travail fait par l'auteur et S. Jordan, sera publié plus tard en entier.
(7) Travail non publié de l'auteur et R. O. E. Davis.

Hofmann et Zerban (1) disent que l'équivalent de l'actinium a été trouvé par eux de 63,32 et le poids atomique de 253,28, tandis que pour le thorium pur ils sont de 58,1 et 232,4 (o = 16). L'oxyde de *carolinium* donne une radioactivité de 0,56 et 0,6. (L'oxyde de thorium primitif donne 1) par la méthode électrique.

Les deux valeurs furent obtenues en partant de la même valeur et dans un intervalle de six semaines. Notre préparation chauffée presque au blanc n'abandonna aucune émanation condensable par l'air liquide sur un écran de sulfure de zinc.

Le chlorure volatil fut réuni en partie, par absorption dans l'alcool et par condensation à l'état de cristaux aciculaires dans les portions froides du tube de porcelaine. Ceux-ci furent dissous dans l'eau et l'on évapora à sec. L'oxyde fut mis à digérer, tour à tour, dans l'acide fluorhydrique, puis les acides chlorhydrique et nitrique concentrés et dissous dans l'acide sulfurique chaud à 50 %. L'hydroxyde fut précipité par l'ammoniaque, lavé et calciné jusqu'à poids constant dans du platine (2).

Le poids spécifique fut déterminé :

Poids de matière	Poids spécifique (3)
1,9204	8,442
1,8465	8,512

Le poids atomique obtenu en supposant un élément tétravalent fut :

Oxyde employé	Sulfate trouvé	Equivalent	Poids atomique
0,306778	0,505705	53,375	216,5
0,320618	0,530890	53,0	212,0
0,794692	1,319245	53,175	212,7

Il est très intéressant de remarquer que l'oxyde obtenu possède une radioactivité légère, environ 1/3 de celle du thorium original. En exposant une plaque photographique pendant 72 heures on voit que la plaque est affectée dans une région très limitée. On n'a pas constaté de condensation d'émanation par l'air liquide.

Bien que nous sachions que la matière n'était pas pure, les propriétés mentionnées ci-dessus et la manière dont elle se comporte chimiquement nous amènent à penser qu'il s'agit d'un nouvel élément. Je l'ai appelé *Berzélium*, Bz, en l'honneur de Berzélius qui avait fait les premières observations.

Le nouveau thorium (exempt de carolinium et de berzélium dans une certaine mesure) sera décrit plus tard plus à fond. Nous avons indiqué précédemment pour les poids atomiques, obtenus par le tétrachlorure, 222 à 223,3. Ces valeurs étaient préliminaires. En reprenant avec une masse plus grande nous avons eu :

Oxyde employé	Sulfate trouvé	Equivalent	Poids atomique
0,425456	0,694934	55,15	220,6
0,740052	1,210405	55,025	220,1

Sans aucun doute le *Russium* de Chroustchoff et le thorium α de Brauner étaient des préparations de thorium pur.

Kunz (4) et l'auteur ont examiné l'action de la lumière ultraviolette, autrement dit des rayons cathodiques, et des radiations du radium sur de nombreux minéraux. L'auteur (5) observa aussi l'action produite par des étincelles de haut voltage. Les bioxydes de zirconium et de thorium ne montrèrent qu'une phosphorescence ; l'un est radioactif, l'autre ne l'est pas. L'oxyde d'uranium, qui est radioactif, ne répondait pas à ce genre d'excitation, mais le nouvel oxyde de thorium montrait une phosphorescence développée, blanche, au bout de 5 minutes d'exposition tandis que le berzélium et le carolinium donnaient des résultats négatifs. Ce dernier oxyde, renfermant des quantités variables de thorium, était d'autant plus sensible qu'il renfermait plus de ce dernier élément. Nous croyons que c'est peut-être la première application de cette méthode à des recherches chimiques, ainsi que Kunz et Baskerville en eurent l'idée.

Nous avons appris que le chlorure de thorium pur, ordinairement accepté, peut être lavé à l'eau et quand on le jette sur un filtre, acidifié par l'acide chlorhydrique, donne une solution claire. Les chlorures de berzélium et carolinium se conduisent de même. Quand le thorium est exempt de ces corps, il reste un résidu sur le filtre, lavable par l'acide chlorhydrique concentré, mais aussitôt que l'on ajoute de l'eau pure, il y a hydrolyse et formation d'un trouble. On ne soupçonnait pas cela. L'idée qui vient naturellement, c'est que la zircone renferme une autre substance. Peut-être la terre trouvée par Hoffmann et Prandetl (6) dans la zircone provenant de l'euxénite. Les hydroxydes de ces trois

(1) *Ber. chem. Ges.*, **1903**, XXXVI, 3093.
(2) J'ai eu pour collaborateur P. Irwin.
(3) Dans une précédente communication, *loc. cit*, on indique que de petites quantités d'oxyde donnèrent pour le poids spécifique 8,77 ; 8,47 et 11,26.
(4) *Science*, N. S.; XVIII. **1903**, 769.
(5) *Chemical News*, LXXXVIII, 262. *Ann. Journ.*, XVI, **1903**, 465.
(6) *Ber. chem. Ges.*, XXXIV, **1901**, 1064.

substances sont blancs et gélatineux, insolubles dans l'ammoniaque, la soude et la potasse, et facilement solubles dans les acides. L'oxyde de carolinium est grisâtre avec une légère teinte rose, l'oxyde de thorium blanc avec une très légère tendance vers le vert, et l'oxyde de berzélium est encore plus teinté en vert. Ces remarques sont applicables à ces substances aussi pures que possible. Les oxydes de thorium et de berzélium ne sont pas solubles dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, même après une digestion de trois semaines. L'oxyde de carolinium se dissout entièrement, mais lentement, en quelques jours. Les cristaux obtenus par concentration sont tout à fait différents de ceux du thorium. Ces trois chlorures sont précipités facilement par les réactifs du thorium ordinaire : oxalate d'ammonium, thiosulfate de sodium, peroxyde d'hydrogène, periodate de potassium, etc. Leurs sels se comportent différemment avec diverses bases organiques. La phénylhydrazine, à froid, donne après quelque temps un précipité jaune pour le carolinium, rouge pour le berzélium, orange pour le thorium. La pyridine précipite le thorium de suite, le carolinium lentement et le berzélium, incomplètement et avec une extrême lenteur. La xylidine précipite les deux premiers, mais pas le berzélium. L'orthotoluidine donne un précipité rosé avec le thorium, blanc floconneux avec le carolinium et rien avec le berzélium. Le thorium est complètement précipité par l'acide fumarique, partiellement pour le carolinium. Le berzélium est précipité presque complètement par ce réactif, toutefois le filtrat est rendu opalescent par l'ammoniaque.

Les solutions ne donnaient de bandes d'absorption pour aucuns de ceux-ci. Le Dr W. J. Humphreys, du *Rouss physical laboratory* de l'Université de Virginie, examina très aimablement le spectre de l'arc avec un réseau de Rowland et son examen, qui couvrait une région entre 3900 et 3500, montra quelques différences entre le berzélium et les deux autres métaux. On pouvait considérer comme des impuretés les variations constatées, néanmoins les résultats ne semblaient pas les mêmes.

De petites portions furent envoyées à Sir William Crookes pour les examiner.

Conclusions

1) L'évidence indique que le thorium n'est pas primairement radioactif.

2) Il est hors de question, d'après les travaux de Chroustschoff, Brauner, Crookes, Rutherford, Auer et l'auteur que le thorium est complexe et non un élément chimique.

3) D'après les résultats des expériences indiquées dans ce travail, il apparaît que le thorium peut être divisé en trois substances distinctes, suffisamment identifiées pour qu'elles permettent de leur attribuer un nom.

4) L'auteur fait observer qu'il est nécessaire d'avoir une confirmation spectroscopique, mais que ces déterminations ont besoin d'être unifiées.

2) Un des objets de cette note est de présenter un travail pouvant servir à guider les autres quoiqu'il ait besoin d'être revu. Tandis que nous continuons cette étude nous invitons les autres chimistes à poursuivre également ce travail.

Appendice. — Depuis la présentation de ce travail une lettre de William Crookes nous est parvenue disant : « Je n'ai pas été capable de photographier tout le spectre ultra-violet, mais j'ai pris la portion comprise entre les longueurs d'ondes 3444,020 et 4071,903, qui contient quelques lignes caractéristiques du thorium. J'ai comparé le spectre avec mon étalon du spectre du thorium pris avec l'étincelle jaillissant entre du thorium. Tenant compte que mon spectre provient du métal tandis que le vôtre provient de solutions de chlorure, je trouve que les cinq spectres sont pratiquement identiques, les lignes principales étant toutes représentées. Vous ne devez pas attacher de trop grande importance au résultat de ces spectres, tout ce que je peux dire, c'est qu'ils ne donnent aucune preuve de l'existence de quelque chose de nouveau, mais ils ne prouvent en aucune façon que ces corps là n'existent pas. Ils peuvent exister masqués par le spectre du thorium. »

Etant donné qu'une portion seule du spectre a été examinée, la question reste pendante.

Sur l'emploi technique des terres rares.

Par **M. Anton Waegner.**

(*Chemische Industrie*, XXVII, 311.)

C'est un fait bien connu que l'apport fait à l'éclairage par incandescence par C. Auer von Welsbach a provoqué une recrudescence d'étude, au point de vue scientifique, des corps compris dans le groupe dit des terres rares. La possibilité de se procurer des matières premières, à la suite de la découverte de nouveaux gisements, et d'en tirer parti pour des applications techniques a motivé la publication de nombreux travaux, dont quelques-uns ayant trait à cette question, sont très remarquables. Aussi les anciennes méthodes de séparation, en général si pénibles et si insuffisantes, ont-elles été remplacées par des procédés plus expéditifs ; la connaissance que nous avons pu acquérir de quelques-uns des membres de ce groupe intéressant a permis de faire des découvertes dignes d'être citées. Une certaine activité dans les recherches scientifiques, à laquelle nous avons dû parfois la découverte de quelques éléments d'un jour (comme le *Kosmium* (1), le *Lucium* (2) s'est calmée pour rentrer dans de sages limites.

---

(1) Voir présentation faite à la section de la *A. A. A. S.*, Assemblée de Saint-Louis, décembre 1903.
(2) Brevet anglais 18915, **1896**.

Quoique, dans ces derniers temps, la découverte de la lampe Nernst ait eu comme nouvelle conséquence l'emploi des terres rares dans l'industrie (ce qui a son importance dans le domaine de l'éclairage) il y a encore des quantités des sous-produits, résultant du traitement pour l'extraction du thorium, des sables des monazites et des autres minéraux, pour lesquels il serait désirable de trouver une utilisation.

O. N. Witt (1) a déjà posé, en 1896, cette question de l'utilisation des terres rares particulièrement pour l'obtention de combinaisons cériques à l'état de pureté ; il a examiné, comme conséquence de certaines expériences, les différents domaines dans lesquels on pourrait trouver une utilisation possible. Les plus importantes de ces applications seront résumées dans ce qui suit ; nous donnerons aussi, en même temps, un coup d'œil sur les emplois spéciaux comme la technique de l'éclairage.

On a remarqué, relativement de bonne heure, les propriétés physiologiques des sels de cérium et l'on a cherché à en tirer parti en médecine. En 1870 le gynécologue Sir James Simpson (2) l'avait employé comme préservatif des vomissements accompagnant la grossesse et, plus tard, quand des vues eurent été échangées sur la valeur de ce genre de produit, le choix des médecins se porta dans les différents pays sur l'oxalate. Le *Cérium oxalicum médicinale* renferme encore d'autres terres rares. N. Orlow (3) a trouvé, dans un produit commercial, 60 °/₀ d'oxalate de Didyme et C. R. Böhm (4) en étudiant les oxydes provenant de ce sel y a reconnu la présence de 51 °/₀ d'oxyde cérique Ce^2O^3, de 24 °/₀ d'oxyde de lanthane La^2O^3, de 16 °/₀ d'oxyde de néodyme Nd^2O^3 et de 8 °/₀ d'oxyde de praséodyme Pr^2O^3. Il y avait aussi, en plus de ces matières, de petites quantités de samarium et de terres yttriques. Plus récemment on a étendu l'emploi thérapeutique de l'oxalate de cérium au traitement du mal de mer, de l'épilepsie, des migraines, de l'hystérie, etc. (5). A côté de l'oxalate, d'autres sels ont été proposés dans un but médical. J. B. Mackay (6) a recommandé l'emploi du citrate ammoniacocérique ; l'hypophosphite de cérium serait aussi employable contre la phtisie (7).

D'après les recherches de Wassilieff (8) et Th. Bokorny (9) les sels de cérium ont des propriétés nocives. G. P. Drossbach (9) qui a fait des recherches analogues sur les sels d'autres terres rares attribuait une remarquable action bactéricide à ces produits. Un des derniers procédés, mis en avant pour la conservation et la désinfection des substances (10) pouvant se corrompre, repose sur l'emploi de solutions étendues de sels de lanthane, didyme, yttrium, erbium et ytterbium. D'après des expériences toutes récentes, J.C. Schmidt (11) opérant avec des solutions de chlorure de didyme met en question l'efficacité de cette préparation comme désinfectant.

Parmi les sels proposés comme antiseptiques (12), il y a encore à citer : les azotates de cérium, lanthane et didyme (13), les sels doubles de cérium et de bismuth (oxalate bismuthocérique, salicylate bismuthocérique (14), le sulfate de didyme (comme désinfectant des litières) et le chlorure de didyme (15) (ce dernier à cause de son action désodorisante).

Les oxydes et superoxydes de quelques-uns des métaux des terres rares se distinguent par leurs colorations et l'on cherche à en tirer parti comme colorants. J. R. Strohecker (1) voulait utiliser les argiles ceritifères de Hainstadt comme source d'oxyde de cérium devant servir à la préparation de colorants. Malheureusement les couleurs cériques de Strohecker, d'après les expériences de H.L. Müller (16), se montrèrent comme des mélanges sans valeur d'oxyde de fer, de chaux, d'alumine, etc. Un procédé pour l'obtention d'un colorant devant protéger de la rouille repose sur l'utilisation des superoxydes des terres cériques, d'après Kosmann (17). Suivant la teneur du brevet, les superoxydes des terres cériques (Ce, La et Di), seules ou mélangées, sont incorporées à un vernis à l'huile de lin avec ou sans addition de siccatif. Un autre brevet de la *Chem. Fabrik Rummelsburg* (18), de Neuweissensee, près Berlin, revendique la préparation de colorants à base de terres rares. Particulièrement en calcinant les sels de praséodyme, à base d'acides volatils, on obtient une poudre noire brune de peroxyde de praséodyme, formant une couleur d'un grand pouvoir couvrant. Le prix de ces préparations fait que l'on ne peut penser à tirer parti de l'emploi de ces mélanges d'oxydes, tels qu'on les obtient par le traitement des minéraux tels que les monazités et sables monazités. Suivant leur teneur en praséodyme (0,5 à 1 °/₀), ces produits ont une teinte allant du brun rouge au noir brun.

Il n'y a que peu de chose à citer concernant le parti que l'on a cherché à tirer de l'emploi des oxydes supérieurs des terres rares pour l'obtention des colorations dans les tissus. En 1898, nous trouvons dans la *Société industrielle de Mulhouse* qu'il est question d'un prix pour des couleurs de cet ordre (19).

(1) *Chem. News.*, **1896**, LXXIV, 159 et 259 ; LXVI (**1897**), 41.
(2) *Chem. Industrie*, **1896**, XIX, 156.
(3) Hofmann A. W. — *Bericht über die Entwickelung der chem. Industrie*, **1875**, II, 1015.
(4) *Pharm. Journ.*, XX, 3 et *Chem. Zeit.*, **1898**, 66.
(5) *Pharm. Zeit*, XLVII, **1902**, 297 et 737 ; *Zeits. ang. Chem.*, XV, **1902**, 372.
(6) *Mercks Index*, **1902**.
(7) Brevets anglais 1275 (**1880**) ; *Jahresbericht d. chem. Technologie*, XXVII, **1881**, 377.
(8) *Mercks Index*, **1902**, 65.
(9) Robert. — *Lehrbuch der Intoxikationen*, **1893**, 304.
(10) *Chem. Zeit.*, **1894**, 1739.
(11) *Centralbl. f. Bakteriologie*, XXI, **1897**, 57 ; *Merks Bericht.*, **1897**, 38.
(12) D. R. P., 94739.
(13) *Mercks Bericht.*, **1898**, 52.
(14) *Mercks Bericht.*, **1897**.
(15) *Id.*, **1902**.
(16) *Pharm. Zeit.*, **1898**, XLIII, 576.
(17) *Journ. prak. chem.*, [2], XXXIII, **1886**, 132, 260 et 483 ; *Ber.*, XIX, **1886**, 1099 ; *Archiv. d. Pharm.*, [3], XXV, **1887**, 775 ; *Techn. Mitteil. f. Malerei*, **1886**, n° 22-23.
(18) *Techn. Mitteil. f. Malerei.*, **1887**, 17.
(19) Blomstrand. — *Journ. prakt. Chem.*, [2], XXXIII, **1886**, 483.

Kosmann [1] a obtenu des colorations de ce genre en chauffant le tissu dans une solution d'un sel céreux et traitant ensuite par l'eau oxygénée. On arrive ainsi à des tons allant du jaune à l'orange, que le lanthane et le didyme font passer au jaune paille. Kosmann indique aussi dans les revendications de son brevet la possibilité de modifier les colorations obtenues par un traitement par les sels des métaux lourds, le tanin, etc. A. Brylinski [2], A. Waegner et A. Müller ont constaté que la coloration jaune donnée par le peroxyde de cérium était de vilaine apparence et résistait peu au savon. Nous sommes amenés maintenant, à propos des couleurs, à examiner ce que l'on peut faire des sels des terres rares pour le dérochage des métaux dans la teinture.

A ce point de vue nous avons à remercier, d'une part J. Barnes [3], d'autre part O. N. Witt [4] dont les recherches, portant sur l'azotate sodicocérique uniquement, ont apporté les premières données. En fixant le cérium sur la fibre sous forme de préparations renfermant des alcalis on peut facilement appliquer des couleurs d'alizarine et aussi appliquer des couleurs vapeurs au rouge d'alizarine sans difficulté. Les mordants au cérium furent étudiés par G. Matschak [5]. Des recherches antérieures limitées aux sels des terres rares et dans lesquelles on avait envisagé des colorants naturels et artificiels de diverses sortes, sont venu apporter leur contribution à nos connaissances sur les laques. A. Scheurer [6] et A. Brylinski [7] ont étudié les sels de l'yttrium et du cérium, W. Gandourine [8] les sulfates d'yttrium, de lanthane, de cérium, de erbium et de didyme, A. Waegner et A. Müller [9] les nitrates et surtout les nitrates doubles ammoniacaux de cérium, lanthane et didyme, Ch. Baskerville et T. B. Foust [10] les sulfates et les acétates de lanthane, néodyme et praséodyme. Ces mordants seront-ils jamais employables, cela est moins que probable, car de tous ces travaux il résulte qu'à côté de prix élevés, ils présentent au point de vue pratique des inconvénients tels que leur manque de résistance à la lumière et l'acidité extrême qu'ils nécessitent.

Enfin pour conclure ce qui concerne la teinture, nous devons mentionner les observations de K. Kruis [11], R.Böttger [12] et H.Buhrig [13] en ce qui a trait à l'aptitude du sulfate acide de cérium au développement du noir d'aniline, aptitude mise en doute sérieusement par les recherches de O. N. Witt [14].

Comme O. Schott [15] et Glinzer [16] l'ont fait connaître dans les travaux du laboratoire de verrerie appliquée d'Iéna les oxydes du cérium, du didyme et de l'erbium ont été introduit comme constituants des verres (10 $^0/_0$). R.Zsigmondy [17] a étudié un verre dans lequel le calcium était remplacé partiellement par du cérium et du didyme, au point de vue de sa pénétrabilité par la chaleur, propriété qui était semblable à celle des verres calcaires. Ces verres n'ont jusqu'ici trouvé aucun emploi.

Les oxydes des terres rares sont propres aussi à rendre des services dans la technique du verre par les colorations qu'ils peuvent donner à la masse. O. N. Witt [18] a obtenu un verre, de haute résistance au feu, coloré en beau jaune, en introduisant 1 à 3 $^0/_0$ de bioxyde de cérium dans un verre. Des essais ultérieurs faits par l'auteur pour employer ce verre comme glaçure sur la faïence fine ont donné de mauvais résultats ; des expériences faites également dans le but de colorer de la porcelaine n'ont pas abouti non plus. Les oxydes de didyme, néodyme et erbium colorent les verres en rose et violet, celui de praséodyme donne des colorations allant du jaune au jaune vert. Pratiquement des verres ainsi colorés peuvent avoir une utilité, au point de vue scientifique, pour l'observation des spectres d'absorption des terres colorées ; pour cette raison J. L. Soret [19] et G. Demnier [20] ont fait usage de verres de didyme. Sur les propriétés colorantes de l'oxyde de néodyme et de celui d'erbium, G. P. Drossbach [21] a établi un procédé de décoloration du verre. Vient-on à ajouter au mélange en fusion un sel d'erbium ou de néodyme, on voit la teinte verdâtre du verre faire place à une coloration rose provenant de l'addition de ces corps. Pour arriver à une bonne décoloration il est bon que les sels d'erbium et de néodyme employés renferment de petites quantités de cérium et de praséodyme. Le prix de revient des matières ne permet pas de donner beaucoup d'extension à ce procédé.

W. Nernst [22] a publié quelques mots sur l'emploi d'un mélange de terres rares pour la préparation de récipients réfractaires.

V. Hölbling et Hugo Ditz [23] se servent de sous produits de la préparation des sels de thorium et

(1) A. Schmeitel. — *Ber.*, XIX, **1886**, 1368.
(2) Seger. — *Ton. ind. Zeit.*, **1886**, 346-367.
(3) Cedila. — *Chem. Zeit.*, XXII, **1898**, 270, 636 et 938.
(4) D. R. P. 97525.
(5) *Bull. Soc. ind.*, LXVIII, (**1898**), 86.
(6) *Zeits. Farb. und. text.*, II, **1903**, 290.
(7) *Journ. Soc. chem. ind.*, XV, **1896**, 420.
(8) *Loc. cit.*
(9) *Mit. Gew. Mus. Wien.*, N. F., VII, **1897**, 232 ; Lehnes. — *Färb. Zeit.*, IX, **1898**, 55.
(10) *Bull. Soc. ind. Mulh.*, LXVIII, **1898**, 124 et 131.
(11) *Loc. cit.*, 326.
(12) *Loc. cit.*
(13) *Journ. Soc. chem. ind.*, XXIII, **1904**, 104.
(14) *Dingler's Journ.*, CCXII, **1874**, 347.
(15) *Jahresber. chem. tekn.*, XXI, **1875**, 994.
(16) *Dingler's Journ.*, CCXXXI, **1879**, 77.
(17) *Loc. cit.*
(18) *Jahresber. über. Fortschritte d. chem.*, **1889**, 2685.
(19) *Zeits. ang. chem.*, **1894**, 743.
(20) *Jahresber. chem. techn.*, XXXIX, **1893**, 682.
(21) *Loc. cit.*
(22) *Arch. Sc phys. et nat*, Genève, [3], IV, **1880**, 261.
(23) *Ber. Akad. Wien.*, CVI, [2a], **1897**, 1087.

formant un mélange de sels des différentes terres rares, comme substance de contact dans la fabrication de l'anhydride sulfurique par le procédé de contact. Pour un certain rapport des constituants on observe un maximum. Cette tendance a provoquer cette réaction a été confirmée récemment par Baskerville et O. E. Davis [1]. De même H. Ditz et Margosches ont voulu extraire le chlore de l'acide chlorhydrique au moyen de l'air, au besoin de l'oxygène, en faisant passer le mélange gazeux sur des chlorures des terres rares servant de masse de contact [2]. Dans des conditions convenables on peut transformer en chlore, vers 350°-480°, de 75 à 90 % de l'acide chlorhydrique employé.

Les propriétés de l'oxyde de cérium ont amené C. Auer von Welsbach [3] à chercher à le faire entrer dans la construction d'un accumulateur. La force électromotrice du couple : zinc amalgamé, sulfate de zinc, sulfate cérosocérique, charbon, doit surpasser celle de l'accumulateur au plomb. Les effets utiles du couple d'Auer peuvent être mis en doute si l'on veut soumettre cet appareil à une série de travaux continus parallèlement avec l'accumulateur au plomb. Dans l'accumulateur d'Auer l'électrolyte régénérable est formé par une solution de sulfates de zinc et de cérium, il doit se comporter comme le liquide excitateur à l'acide chromique [4] des batteries à immersion. D'après les expériences de E. Baur et de A. Glaessner [5] qui ont étudié la manière dont se comportait l'oxyde de cérium, il n'y a pas d'espoir d'obtenir un emploi pratique à l'état soit de sel dissous, soit d'électrolyte fondu.

Fœrster [6] a remarqué que le sulfate cérique se prêtait aux oxydations organiques. Le sel est à peine inférieur, comme action, au permanganate, mais il se distingue par la facilité avec laquelle on peut le régénérer [7]. Muthmann et Möst [8] se sont servis de sels cériques pour oxyder électriquement des préparations organiques.

L'action oxydante du sulfate cérique a été mise à contribution par les frères Lumière et Seyewetz [9] pour l'affaiblissement des négatifs photographiques. Eder [10] a indiqué le mode opératoire le plus avantageux. Un autre emploi du cérium, pour la pratique photographique, proposé encore par les frères Lumière et Seyewetz a trait à la fabrication de préparations tirant parti de la sensibilité des sels de cérium à la lumière. Un papier imprégné de nitrate de ce métal et exposé sous un cliché peut donner, par développement avec une substance aromatique, une image résultant de la réduction des sels cériques en sels céreux. Ces préparations sont supérieures à celles proposées avec le fer et le manganèse.

Quoique l'on ait fait beaucoup de tentatives dans ces dernières années au sujet des terres rares, et que l'on ait tenté par l'électrolyse d'isoler ces éléments il n'y a pour ainsi dire rien à mentionner à ce sujet.

En chimie analytique, L.Djurberg [11] a proposé le bioxyde de cérium comme réactif de la strychnine et d'autres alcaloïdes. En solution sulfurique on obtient une coloration bleue intense avec des quantités minimes de strychnine. P.Pflugge [12] propose de se servir de cette réaction pour reconnaître le cérium inversement. J. Boussingault [13] avait pensé pouvoir tirer parti de l'insolubilité du phosphate de cérium dans l'acide azotique pour le dosage du phosphore dans l'acier et le fer. Les sels cériques peuvent être employés comme réactifs oxydants dans des cas où le permanganate est d'un maniement impossible ou difficile. Sonnenschein [14] et Job [15] ont étudié cette question.

---

(1) D. R. P. 103441.
(2) *Ber.*, XXXVI, **1903**, 2086.
(3) D. R. P. 142144, 149677.
(4) *Soc. of. chem. ind.* [New York section], avril **1904** ; *Chem. Zeit.*, XXVIII, **1904**, 518.
(5) D. R. P, 150226.
(6) Brev. anglais 21566, **1901**, *Jahrbuch. Elektroch.*, VIII, **1901**, 406.
(7) *Id.*, **1901**, VIII, 380.
(8) *Zeits. f. Elektroch.*, **1903**, IX, 534.
(9) Congrès de chimie appliquée à Berlin, **1903** ; *Zeits. f. Elektroch.*, IX, **1903**, 634.
(10) Smiths. — *Ber.*, XIII, **1880**, 751 ; Knorre. — *Ber.*, XXXIII, **1900**, 1924 ; Bricout. — *C. R.*, CXVIII, **1894**.
(11) *Zeits. f. Elektroch.*, IX. **1903**, 534.
(12) *Bull. Soc. Phot.*, XVI, **1900**, 103 ; *Chem. Zeit.*, **1900**, 80.
(13) *Phot. korresp.*. Vienne **1900**, 475.
(14) *Chem. Centralblatt.*, **1872**, 153.
(15) *Archiv. Pharm.*, **1892**, CCXXIX, 558.
(16) *Ann. chim. phys.*, [5], V, **1877**, 178.
(17) *Ber.*, III. **1870**, 631.
(18) *C. R.*, CXXVIII, **1899**, 101.

FERMENTATIONS

Sur la détermination des acides mono-amidés et de leurs amides.

(*Trassact. of the Guinness Research Laboratory*, vol. I, part. I, page 18.)

Introduction

Le but qu'on s'est proposé est d'examiner les éléments azotés de l'orge et du malt, éléments sur lesquels nous n'avons, jusqu'ici, que des connaissances très incomplètes. Parmi les plus importants de ces composés, il faut compter ceux qui sont solubles dans l'eau, non coagulables, et se retrouvent entièrement dans les moûts bouillis, et peuvent, par suite, exercer une action sur le résultat final de la fabrication.

La nature et les proportions de ces éléments solubles dépendent de circonstances complexes, notamment de phénomènes hydrolytiques auxquels les protéides du grain sont soumis pendant la germination, et aucune étude à ce sujet ne saurait être considérée comme complète, si elle ne cherchait pas à établir une relation entre ces protéides insolubles de l'orge, et les matières plus solubles produites au maltage.

Un tel problème présente de graves et nombreuses difficultés.

Une première méthode consisterait à étudier d'abord les protéides générateurs et de passer ensuite à leurs produits d'hydrolyse, mais ce procédé inverse paraît offrir plus de chances de succès ; on commencera donc par examiner les produits solubles, dérivés des protéides, et tels qu'ils se produisent dans les grains germés, on étudiera leur nature, leur séparation, jusqu'à ce qu'il soit possible de définir la totalité de l'azote contenu dans la matière.

Une fois cette partie première du problème résolue, il sera plus aisé relativement d'établir les relations de correspondance entre les matières solubles d'une part et les protéides insolubles qui leur ont donné naissance.

Cette relation pourra, sans doute être obtenue en suivant, pendant la germination, l'accroissement progressif des éléments azotés solubles, et la diminution simultané de chaque forme de protéide.

C'est par un procédé de ce genre, mais beaucoup plus simple, qu'on a pu établir la relation entre la disparition de l'amidon et la création de sucres pendant la germination.

Parmi les azotés solubles existant dans les grains germés, les amides et les acides amidés ont une grande importance. Les premiers sont temporairement emmagasinés dans la jeune plante, en vue de la formation de nouveaux tissus, et souvent leur existence sert à une décomposition hydrolytique directe des protéides, soit à des actions métaboliques secondaires. Les amides et acides amidés existent certainement dans la masse à dose appréciable et sont généralement regardés comme une portion considérable des composés azotés solubles non coagulables. Il faut donc attacher une grande attention aux diverses méthodes proposées jusqu'ici pour la détermination de ces corps.

Le présent travail contient une revue critique de ces méthodes, les modifications que nous y avons imaginées et enfin de nouveaux procédés de dosage.

Section I

La méthode de Sacchse pour le dosage des amides (*Prakt. Chem.* II, 6-118) a été indiquée d'abord pour l'asparagine, mais doit être aussi applicable à la glutamine. Il est basé sur ce fait que l'asparagine traitée 12 heures par Hl à 10 % se dédouble en acide aspartique et en ammoniaque ; celle-ci est dosée par le procédé connu de Knop à l'hypobromite, dans lequel l'azote ammoniacal se dégage à l'état libre. On doit obtenir ainsi la moitié de l'azote de l'amide. Nous désignerons, dans la suite, cette méthode, sous le nom de Sacchse Knop, elle a été modifiée par Schulze (*Landw. Vers. Stat.*, 1882, 27-449) qui a proposé de doser l'ammoniaque par le Schlœsing, en distillant avec de la magnésie. Longi (*Landw. V. Stat.* 32-22) a effectué le dosage en distillant à 38-40°, en présence de magnésie et sous pression réduite.

Sacchse et Kormann (*Landw. Vers. Stat.* 17-321) ont suggéré en 1894 un procédé basé sur l'action des amides et acides amidés sur l'acide nitreux naissant : dans ce cas, la totalité de l'azote est dégagée à l'état gazeux, avec formation d'hydroxy-acide. L'asparagine donne dans ce cas la formule :

$$2C^4H^8Az^2O^3 + H^2O + Az^2O^3 = 2\,C^4H^6O^5 + 2\,AzH^3 + Az^4$$

C'est-à-dire qu'il se produit de l'acide malique et que l'azote dégagé provient pour moitié de l'acide nitreux introduit.

Dans le cas d'un acide amidé tel que la leucine, l'azote dégagé représente le double de ce qu'en contient l'acide amidé et il se forme de l'acide isobutyl-acétique ou leucique.

$$2\,C^6H^{13}AzO^2 + Az^2O^3 = 2\,C^6H^{12}O^3 + H^2O + Az^4$$

L'appareil original de Sacchse-Kormann consiste en un petit cylindre, fermé par un bouchon de caoutchouc, qui laisse passer deux entonnoirs à robinets et un tube de dégagement. On met dans

l'éprouvette une capsule contenant une solution concentrée de nitrite de potassium l'un des entonnoirs reçoit de l'acide sulfurique dilué et l'autre, la solution d'amide. On chasse d'abord l'air de l'appareil, en laissant couler un peu d'acide, et on fait communiquer le tube de dégagement avec un endiomètre contenant une solution de sulfate ferreux ; ensuite, l'appareil étant purgé, on fait couler la solution d'amide et plus d'acide. On a soin de mettre dans l'endiomètre une assez grande quantité de solution ferreuse ; puis on remplace celle-ci par de la soude pour absorber Co^2, et le résidu gazeux est de l'azote que l'on mesure. On emploie de 0,06 à 0,1 gr. de matière. Les essais de contrôle de cette méthode sont consignés dans les sections VI–VIII.

Section II

Détermination de l'ammoniaque par la méthode de Knop (Hypobromite).

On a fait une série de dosages, par la méthode de Knop, avec le chlorure d'ammonium ; on se servait du nitromètre de Lunge, l'azote dégagé étant envoyé dans une burette de Hempel, pour faire la mesure en présence d'une solution alcaline. L'hypobromite était préparé en dissolvant 100 grammes de soude caustique dans 250 centimètres cubes d'eau, en mélangeant 25 centimètres cubes de ce liquide avec 2,5 c.c. de brome. Le poids de chlorure d'ammonium était de 0,08 gr. équivalant à 0,02097 Az.

On a trouvé dans deux essais respectivement : 20,55 et 20,78 mgr. Az, soit 98 et 99 °/₀ de l'azote réel.

Section III

Application de la méthode de Sacchse-Knop à l'asparagine.

2,333 gr. d'asparagine cristallisée pure avec une molécule d'eau de cristallisation sont dissous dans l'eau de façon à faire 100 centimètres cubes. 10 centimètres cubes de ce liquide, soit 0,2333 gr. de matières, sont amenés à 100 centimètres cubes avec de l'acide chlorhydrique de concentration connue, la plus forte ayant été 8 °/₀ Hl, après une ébullition pendant un temps déterminé avec un réfrigérant à reflux, on alcalinise à la soude, acidifie légèrement à l'acide acétique et on concentre à 50 centimètres cubes, on prend 20 centimètres cubes pour le dosage à l'hypobromite comme précédemment.

On a fait 12 essais en faisant varier la durée d'ébullition et le titre de l'acide chlorhydrique et le volume d'azote recueilli était en général voisin de 10 centimètres cubes ; une fois seulement, il a atteint 30 centimètres cubes.

Les résultats sont tout à fait irréguliers et en admettant que l'asparagine est dédoublée en acide aspartique et ammoniaque, on trouve de 105,1 à 136,4 °/₀ du poids réel.

Numéros	Acide employé	Concentration °/₀	Durée ébullition	Asparagine trouvée °/₀
1	HCl	8	2 heures	105,8
1*a*	»	»	»	105,1
2	»	»	»	103,7
3	»	»	»	117,6
4	SO^4H^2	2	4	109,1
5	HCl	2	12	110,4
6	»	10	2	115,3
7	»	»	»	136,4
8	»	»	»	111,9
9	»	»	»	113,7
10	»	»	»	124,1
11	»	»	»	123,5

Une autre série a été faite en prélevant des échantillons pendant l'action de Hl, et cela à des intervalles définis. La solution initiale contenait 1,4 gr. asparagine dans 100 centimètres cubes et la concentration de l'acide était environ 10 °/₀.

On prend des échantillons répondant à 0,14 gr. asparagine pour le dosage par la méthode précédente :

Temps en minutes	Centimètres cubes Azote dégagés à 0 et 760 millimètres	Asparagine °/₀	Temps en minutes	Centimètres cubes Azote dégagée à 0 et 760 millimètres	Asparagine °/₀
30	10,94	105,0	95	12,28	117,8
65	11,99	115,0	110	11,88	113,9
80	12,25	117,5			

On n'a pas fait subir aux chiffres ci-dessus la correction de 0,5 c.c. répondant à une expérience à blanc, et cette correction réduirait les résultats de 7 °/₀ environ d'une façon constante.

Ces chiffres montrent qu'avec Hl comme agent d'hydrolyse, on ne peut avoir aucune sécurité et on obtient des nombres trop forts. Les expériences de contrôle publiées par Sacchse (*Prackt. Chem.* II,

6, p. 118), avec une ébullition de 12 heures et de l'acide chlorhydrique à 10 $^0/_0$ environ, donnent des résultats bien plus concordants que les nôtres, mais Schulze (*Vers Stat.* **1882**, 27, 449) émet des doutes sur l'exactitude de la méthode de Sacchse et croit pouvoir conclure de ses propres essais que le dédoublement de l'asparagine est beaucoup moins simple que ne l'indique la formule communément admise.

Pour chercher à nous expliquer les chiffres très élevés que la méthode de Sacchse nous avait donnés nous avons fait une série de dosages à blanc, afin de fixer comment les matières employées, ou les produits de la réaction étaient influencés par l'hypobromite.

On a constaté d'abord que la solution d'hypobromite ne donne, seule, aucun dégagement gazeux permanent, même au bout de 24 heures dans le nitromètre.

En répétant l'expérience avec une addition de 25 centimètres cubes d'eau distillée, on a obtenu 0.7 c.c. de gaz, provenant de l'air dissous, car ce dégagement n'a plus été observé quand on a pris de l'eau bouillie.

D'autre part 0,22 gr. acide aspartique dissous dans 25 centimètres cubes d'eau privée d'air donnent 0,1 c. c. de gaz, avec l'hypobromite, tandis qu'avec 0.44 gr. le volume gazeux monte à 0,5 c.c.

Si l'acide aspartique est d'abord traité par HCl étendu et bouillant, l'hypobromite donne un dégagement gazeux bien plus considérable et ceci fait penser que l'acide aspartique doit être, lui aussi, hydrolysé avec formation d'AzH^3 et d'acide malique. Cette hypothèse ne s'est pas vérifiée par des expériences subséquentes, où l'on employait des méthodes plus précises pour doser l'ammoniaque. Néanmoins, il est certain que l'asparagine et l'acide aspartique, traités par un acide minéral bouillant, donnent lieu à des réactions secondaires, dont les produits sont capables de dégager de l'azote ; quand on fait réagir sur eux l'hypobromite il en résulte une erreur par excès dans l'estimation de l'ammoniaque et par suite, de l'asparagine.

Pour éviter ces actions secondaires, on remplace l'acide chlorhydrique par de l'acide oxalique ; celuici a déjà donné de bons résultats dans l'hydrolyse des produits dérivés de l'amidon, pour s'arrêter à une phase bien définie (Brown et Midari, *Chem. Soc.* **1899**, p. 305).

En faisant bouillir une solution d'acide aspartique à 2,6 $^0/_0$ c.c. avec de l'acide oxalique à 5 $^0/_0$ pendant 10 heures, l'hypobromite ne donne pas de dégagement gazeux plus fort qu'avec l'acide aspartique pur.

On a fait bouillir une solution d'asparagine avec 5 $^0/_0$ d'acide oxalique et sur des portions du liquide, équivalentes à 0,24 gr. d'asparagine et contractées à des intervalles de temps connus, on a fait le dosage par la méthode de Knop.

Temps en heures	Azote mesuré Centimètres cubes	Temps en heures	Azote mesuré centimètres cubes
2	13,9	4	17,2
3	15,9	5	18,6

Temps en heures	Azote mesuré Centimètres cubes
6 1/2	20,3
8	21,2
10	21,5

Le dernier chiffre corrigé de la température et de la pression, et aussi des 0,8 c c. répondant à l'essai à blanc, répond à 0,245 gr. d'asparagine, soit à 102,3 $^0/_0$.

Une autre obtenue en hydrolysant 10 grammes avec l'acide oxalique à 5 $^0/_0$ donne les résultats suivants:

Numéros	Poids d'asparagine employé	Poids calculé d'après l'azote	$^0/_0$
1	0,25 gr.	0,25	100
2	0,25 »	0,249	99,8
3	0,25 »	0,252	101,0
4	0,24 »	0,2432	101,1
5	0,24 »	0,2394	99,5
6	0,12 »	0,1227	102,1

La substitution de l'acide oxalique à un acide minéral pour l'hydrolyse de l'asparagine, et une petite correction fournie par l'essai à blanc, rend donc pratique la méthode Sacchse-Knop, mais non très précise.

On verra plus loin que l'hydrolyse par HCl, peut conduire à des résultats constants et précis, à condition de doser l'ammoniaque par distillation dans le vide, en présence de magnésie.

Section IV

Dosage de l'ammoniaque de l'asparagine par la méthode Sacchse-Schlœsing-Longi.

Le principe de la méthode consiste à doser l'ammoniaque provenant de l'hydrolyse de l'amide par distillation, en présence de magnésie à 38-40° sous pression réduite.

L'appareil de Longi décrit par Prior (*Chemie and Physiologie des Maltes und des Bières* p. 78), ne donne guère que 50 % de l'ammoniaque dans les essais de contrôle avec AmCl. Cela tient à la condensation trop rapide de l'ammoniaque par les fragments de verre et à une trop forte inclinaison du condensateur, une partie de l'ammoniaque retombant dans le ballon distillatoire.

On a modifié ce dispositif de la manière suivante : A est un ballon de 600 centimètres cubes environ fermé par un bouchon de caoutchouc qui laisse passer un large tube de verre ; celui-ci porte une tubulure continuée par le tube d'un réfrigérant ascendant, mais peu incliné; il se continue vers le bas, à la sortie du réfrigérant, porte alors deux boules, et plonge jusqu'au fond d'un ballon relié à une trompe. La fermeture de ce ballon C, est assurée par un bouchon de caoutchouc. Le tube large de la fiole A laisse passer par uu bouchon de caoutchouc la tige d'un entonnoir à robinet D, servent à introduire les liquides et les réactifs dans A. Cette fiole est plongée dans un bain-marie. Le eondensateur est alimenté par de l'eau tiède de façon qu'il ne se produise aucune condensation de vapeur entre A et C.

On introduit dans A de l'eau contenant de la magnésie en suspension, puis on fait arriver par D le liquide à étudier et on réduit la pression à 10 millimètres de mercure, puis on chauffe doucement ce bain-marie, l'ébullition se produit tranquillement et on peut distiller à sec à 35°.

On a fait d'abord des essais de contrôle avec du chlorure d'ammoninm :

Poids de AmCl	AzH^3 théorique	AzH^3 trouvée	%
0,1202 gr.	0,0383	0,03188	99 6
»	»	0,03776	98,5

On a ensuite distillé de la même manière un mélange de AmCl, asparagine et acide aspartique afin de vérifier si ces deux derniers corps donnaient de l'ammoniaque dans la distillation, en présence de magnésie et à pression réduite.

On employait 0,195 grammes AmCl, soit 0,06218AzH^3.
» 0,200 » asparagine.
» 0,178 » acide aspartique.
Ammoniaque dosée . . . . . . 0,060 ou 96,5 % de celle du chlorure

Il est donc certain que ni l'asparagine ni l'acide aspartique n'ont fourni d'ammoniaque et que la méthode précédente peut ètre appliquée à un dosage de l'ammoniaque provenant de l'hydrolyse de l'asparagine.

On a fait dans une première série l'hydrolyse par l'acide oxalique à 50 % suivie de la distillation dans le vide, en présence de magnésie.

Durée hydrolyse	Asparagine employée	Asparagine trouvée	%
8 h.	0,25 gr.	0,223	89,1
10 »	»	0,226	90,5
12 »	»	0,226	90,5
14 »	»	0,229	91,5

On remarquera que les résultats sont trop faibles de 10 %. On a alors essayé avec l'acide chlorhydrique à 10 % des temps variables (10 centimètres cubes d'acide concentré à 100 centimètres cubes).

Durée d'hydrolyse	Asparagine employée	Asparagine trouvée	%
2 h.	2,011	1,926	95,8
2 »	2,000	1,898	94,9
2 »	1,000	0,964	95,4
3 »	5,000	4,725	94,5
3 »	1,000	0,946	94,6
4 »	2,000	1,906	95,3
6 »	2,000	1,884	94,5
		Moyenne. . . .	94,9

Les chiffres sont concordants mais de 5 % inférieurs au nombre théorique ; mais comme la méthode de dosage de l'ammoniaque sous pression réduite, et eu présence de magnésie, nous inspire une extrême confiance, nous n'hésitons pas à admettre que l'hydrolyse de l'asparagine ne se passe pas de la façon simple admise, c'est-à dire ne donne pas quantitativement de l'ammoniaque et de l'acide aspartique.

En conclusion, nous préférons donc doser l'azote amidé en hydrolysant par HCl et en dosant l'ammoniaque par distillation sous pression réduite en présence de magnésie, et ajouter 5 % à la quantité d'azote ainsi trouvée. L'acide oxalique donne aussi de bons résultats avec une correction de 10 %, mais il exige une hydrolyse plus longue que l'acide chlorhydrique.

Section V

Méthode de Sacchse-Kormann (acide nitreux) appliquée aux acides amidés et à leurs amides.

En examinant cette méthode, telle qu'elle est ordinairement appliquée, on relève aisément plusieurs causes d'erreur, qui doivent être nécessairement éliminées avant qu'on puisse accorder quelque confiance au procédé. Ces causes d'erreur sont : 1° l'air restant dans l'appareil ou dissous dans le liquide ; — 2° la difficulté d'obtenir de l'acide carbonique tout à fait pur, cet acide étant employé pour chasser l'air ; — 3° difficulté d'absorber le AzO par le sulfate ferreux.

L'appareil décrit ci-dessous est le résultat de nombreux essais. On chasse encore l'air par CO^2 pur, mais on a remplacé pour l'absorption d'AzO, le sulfate ferreux par l'oxygène, l'excès de celui-ci étant absorbé à son tour par le pyrogallol et la potasse [1].

Section VI

Essais sur des produits purs de l'appareil modifié Sacchse-Kormann.

Schulze (*Landw. Vers. Station.* **1882**, p. 449, t. XXVII) a obtenu de la méthode Sacchse-Kormann, d'excellents résultats avec la leucine, l'acide aspartique, l'acide glutamique, mais il croit que l'asparagine en présence d'acide nitreux ne se dédouble pas de la même manière que les acides amides.

Plus récemment, des doutes graves ont été émis sur l'exactitude de la méthode par J. W. Mallett (*U. S. Départ. Agriculture Bull.* 54, *Chemistry*, **1898** p. 14). Cet auteur, d'après 50 ou 60 essais, conclut que les composés amidés sont dosés avec une bonne approximation, tandis que les corps tels que la leucine, l'asparagine et l'acide aspartique conduisent à des résultats moins favorables.

Dans l'une de sos meilleures expériences, Mallett trouve pour l'acide aspartique 9,57 °/₀ Az au lieu de 10,53, chiffre théorique.

Asparagine. — On emploie de l'asparagine cristallisée avec une molécule d'eau ; le taux d'azote a été calculé en admettant pour formule de la réaction :

$$2\, C^4H^8Az^2O^3H^2O + 2\, HAzO^2 = 2\, C^4H^6O^5 + 2\, Az^2 + 2\, AzH^4HO.$$

Asparagine employée dans les essais 0,200 gr. répondant a 29,73 cc. Az dans 0 et 760 mm.

	Volume Az à 0 centimètres cubes 760 millimètres Trouvé et corrigé	Asparagine dosée	Asparagine dosée °/₀
1	29,8 cc.	0,2004	100,2
2	29,94 »	0,2014	100,7
3	30,13 »	0,2026	101,3
4	29,94 »	0,2014	100,7
5	29,81 »	0,2004	100,2
6	29,83 »	0,2006	100,3

Ces résultats sont satisfaisants et montrent que la méthode de Sacchse-Kormann est applicable à l'asparagine, à condition de prendre les précautions voulues.

Acide aspartique. — La réaction admise est la suivante :

$$2\, C^4H^7AzO^4 + 2\, HAzO^2 = 2\, C^4H^6O^5 + 2\, Az^2 + 2\, H^2O.$$

Acide aspartique employé	Volume d'Az à 0 et 760		Acide aspartique	
	Théorie	Trouvé et corrigé	Trouvé	°/₀
0,222 gr.	37,3 cc.	36,9 cc.	0,0219	98,8
0,100 »	16,81 »	16,87 »	0,1004	100,4
»	»	»	0,1002	100,2

Ici encore on a de bons résultats.

Acide glutamique. — Comme on pouvait s'y attendre, ce corps peut être aussi dosé par la méthode précédente, on retrouve en effet 98 °/₀ de l'acide employé.

Leucine (acide α-amido-iso-butylacétique). — La leucine de Kahlbaum donne dans un premier essai 67,5 °/₀ de l'azote théorique, mais le produit étant manifestement impur, on le purifie par la méthode d'éthérification de Fischer, puis on fait une série de dosage. en faisant varier la durée de la réaction, puisqu'on sait que la leucine exige une température plus grande que les précédents acides amidés.

Poids de leucine	Durée de réaction en minutes	Volume Az à o et 760		Leucine trouvée	
		Théorie	Trouvé	Poids	°/₀
0,200	60	34,0 cc.	29,6	0,1746	87,3
»	90	»	32,3	0,1902	95,1
»	120	»	33,2	0,1952	97,6
»	10	»	34,4	0,2022	101,1
»	10	»	34,0	0,2000	100,0

Les trois derniers dosages, avec une durée de réaction de 2 heures, sont assez concordants pour qu'on puisse prendre leur moyenne 99,6 °/₀, c'est-à-dire que la méthode est applicable à la leucine, à condition de laisser la réaction durer au moins deux heures.

Tyrosine (acide para-hydroxyphényl-α-amidopropionique). — Nous avons constaté que la tyrosine ne réagit pas normalement avec l'acide nitreux avant d'avoir été soumise à une complète purification par la méthode d'éthérification de Fischer. Après que la solution est restée quelque temps dans l'appareil, elle devient jaune ou brune, le dégagement d'azote est irrégulier et il ne se dégage pas de AzO, tandis que ce dernier corps se forme en dose sensible avec les restes acides amidés. On trouve dans trois essais 92,1, 107,3 et 100,1 °/₀ de l'azote théorique.

Mais on a constaté que la méthode donne de bons résultats si on l'applique non à la tyrosine même, mais à la tyrosine bromée et cette observation conduit à un procédé permettant de doser la tyrosine dans un mélange d'amides et d'acides amidés. Ce procédé sera indiqué plus loin, il suffit pour le moment de montrer que la tyrosine bromée peut être dosée par l'acide nitreux.

Un poids connu de tyrosine est dissous dans une quantité suffisante de Hcl à 20 °/₀ et on ajoute une dose de bromure et de bromate de potassium assez grande pour assurer la complète bromuration de la tyrosine. On neutralise exactement par la soude, on ajoute 0,5 acide sulfurique et passe à l'appareil modifié pour la méthode Sacchse-Kormann. La réaction se fait normalement et donne lieu à un dégagement de AzO.

Durée de réaction en minutes	Poids tyrosine	Volume Az à o et 76		Tyrosine trouvée	
		Théorie	Trouvé	Poids	°/₀
60	0,25 gr.	30,85	31,70	0,257	103,0
»	0,20 »	24,70	24,70	0,200	100
90	»	»	24,80	0,201	»
»	»	»	24,00	0,195	97,5

Il est indispensable de bien chasser l'air de l'appareil, car dans deux dosages où cette précaution avait été omise, on a trouvé 88 et 84 °/₀.

Alanine (acide α-amidopropionique). — Le produit de Kahlbaum donne par le Kjeldahl 15,91 °/₀ d'azote contre 15,73 théorique et il donne de bons résultats avec la méthode Sacchse-Kormann. On trouve en effet, avec une réaction de 2 heures, 101,0 et 101,2 °/₀ du taux d'azote théorique.

Glycocolle (acide amido-acétique). — Un échantillon de Kahlbaum fournit 102,3 et 102 °/₀.

Phénylalanine (acide phényl-α-amido-propionique). — Echantillon procuré par E. Fischer et donnant comme pouvoir rotatoire = — 2°,2. Ce produit fournit avec l'appareil et l'acide nitreux la quantité normale d'azote, c'est-à-dire le double de ce que contient l'acide amidé. Avec une durée de réaction de 75 minutes et un poids de 0,15, on trouve 101,5 et 99,6 °/₀.

Ces expériences montrent qu'avec notre appareil, la méthode de Sacchse-Kormann peut donner des résultats satisfaisants pour le dosage de tous les acides mono-amidés que nous avons étudiés, sauf la tyrosine, qui doit être préalablement bromée.

Section VII

Nouvelle méthode pour le dosage direct de la tyrosine dans un mélange d'amides et d'acides amidés.

La méthode habituelle de dosage de la tyrosine est basée sur sa faible solubilité dans l'eau froide et dans l'alcool ; en effet, une partie de tyrosine exige 2454 parties d'eau à 60° et 154 parties d'eau à 100°, et 13500 parties d'alcool à 90° froid.

D'autre part, Habermann a signalé que la tyrosine est pratiquement insoluble dans l'acide acétique glacial, ce qui permet de la séparer de la leucine soluble dans ce liquide.

Nous avons appelé l'attention sur les irrégularités que présente la tyrosine soumise à l'action de l'acide nitreux ; irrégularités dues certainement à des produits secondaires, qui gênent la réaction principale. Puisque la tyrosine est un dérivé para du benzol et représente l'acide para-hydroxyphényl-α-amidopropionique, il semble probable que la réaction secondaire en question peut être due à la formation d'un para ou orthonitrosophénol ou a un composé isonitrosé. Cette remarque pouvait faire supposer que si le noyau benzol était rendu négatif par l'introduction d'un atome de brome, lui-même

fortement négatif, le produit nitrosé ne prendrait plus naissance : cette influence de la bromuration, étant générale pour les dérivés para-hydroxylés du benzol.

Mais en outre, les corps tels que le phénol et l'aniline, pouvant être dosés directement, en les titrant par le brome naissant, dans leurs solutions chlorhydriques, on pouvait espérer qu'il en serait de même pour la tyrosine.

Un poids connu de tyrosine dissous dans HCl à 20 % reçoit 10 à 15 centimètres cubes d'une solution de bromure de potassium à 20 % et on titre avec une solution N/5 de bromate de sodium. La fin de la réaction est aperçue aisément, car la dernière goutte, laissant du brome libre, communique une teinte jaune persistante. Si la solution est colorée, on peut d'ailleurs prendre comme indicateur l'iodure de potassium et l'amidon.

La mise en liberté du brome se fait d'après la formule :

$$NaBrO^3 + 5\,KBr + 6\,HCl = NaCl + 5\,KCl + Br^6 + 3\,H^2O,$$

de sorte que 1 centimètre cube de la solution N/5 de bromate répond à 95,95 mgr. de brome.

Poids de tyrosine	Centimètres cubes de $NaBrO^3$ N/5 employés		Poids de Br absorbé par 1 gramme tyrosine
	Pour le poids	Pour 1 gramme tyrosine	
0,325 gr.	6,1	18,76	1,8 gr.
0,250 »	4,7	18,80	1,803 »
0,200 »	3,8	19,00	1,823 »
		Moyenne. . . .	1,8086 »

Puisque le poids moléculaire de la tyrosine est 181,15 et que 1 gramme tyrosine absorbe 1,8086 gr. de brome, il faudra pour une molécule 4,09 atomes de brome. Cette quantité répond à la formation d'un composé dibromé d'après la formule :

$$C^6H^4 - (HO) - CH^2 - CHAzH^2 - CO^2H + 4Br = C^6H^2Br^2 - (HO) - CH^2$$
$$- CHAzH^2 - CO^2H + 2HBr.$$

Cette formule exige en effet 1,765 gr. de brome par gramme de tyrosine au lieu de 1.808 trouvé, nous pouvons alors employer cette formule pour le dosage de la tyrosine.

Poids de tyrosine employé	Tyrosine trouvée	
	Poids	%
0,325	0,331	101,8
0,250	0,255	102,0
0,200	0,206	103,0

On a ensuite opéré sur un mélange de tyrosine, chlorure d'ammonium, asparagine et acide aspartique dissous dans l'acide chlorhydrique dilué :

	Grammes % centimètres cubes	%
Tyrosine	0,500	52,6
AmCl	0,050	5,3
Asparagine	0,200	21,0
Acide aspartique	0,200	21,0
	0,950	100,0

20 centimètres cubes de ce liquide, contenant 0,100 de tyrosine sont libres par la solution de bromate N/5 après avoir acidifié par HCl, et ajouté une solution de bromure de potassium. On emploie 1,85 c. c. de bromate soit 0,1775 gr. br., la quantité de tyrosine correspondante est de 0,1005 au lieu de 0,100 introduits. La méthode est donc très exacte et peut rendre grand service pour le dosage direct de la tyrosine dans un liquide complexe.

On a d'ailleurs vérifié qu'il s'agissait bien d'un dérivé dibromé de la tyrosine, en isolant le corps, qui forme des prismes plats fondant à 222° et dont l'analyse a été faite. Ce dérivé dibromé donne un sel de cuivre insoluble, par addition d'acétate de cuivre. Ce sel se dépose cristallisé et peut fournir un moyen de séparation.

Section VIII

Application de la méthode précédente à l'analyse de mélanges comprenant des amides, des acides amidés et des sels ammoniacaux.

Dans les mélanges de ce genre, on peut doser directement : l'ammoniaque par distillation avec la magnésie sous pression réduite et la tyrosine par la méthode de bromuration. Pour les autres amides

et acides amidés nous pouvons seulement déterminer en bloc, l'azote total répondant à chacune des deux classes. Ainsi, si nous avons un mélange d'asparagine, glutamine, acides aspartique et glutamique, nous pouvons bien avoir l'azote répondant à la glutamine et à l'asparagine, d'une part, et l'azote répondant aux acides aspartique et glutamique, d'autre part ; mais si nous voulons aller plus loin, il nous faut amener la cristallisation des substances par éthérification et ensuite purifier par fractionnement des éthers suivant la récente méthode de Fischer ; ou bien encore séparer les combinaisons cupriques correspondantes aux divers composés en présence.

Nous avons cherché à voir dans quelle mesure on peut opérer une classification de l'azote d'un mélange complexe, en considérant trois types : azote ammoniacal — azote amidé — azote acide amidé.

La marche adoptée est la suivante :

1° On dose l'azote total par la méthode de Kjeldahl.

2° L'ammoniaque est déterminée par distillation dans le vide en présence de magnésie.

3° Une partie mesurée de la solution est hydrolysée 2 heures par HCl à 10 °/₀, ce qui met en liberté la moitié de l'azote amidé à l'état d'ammoniaque et celle-ci est dosée par distillation dans le vide en présence de magnésie. On ajoute 5 °/₀ au résultat trouvé. De l'azote ammoniacal ainsi trouvé : on déduit celui qui a été déterminé en 2° ; le reste est une mesure de l'azote amidé.

4° Une partie de la solution initiale est traitée par l'acide nitreux dans l'appareil modifié ; s'il y a de la tyrosine, celle-ci doit être préalablement bromée. On obtient ainsi l'azote des amides, plus le double de l'azote des acides amidés. On retranche donc du résultat (4°) l'azote amidé et le reste divisé par 2 fournit l'azote des acides amidés.

5° S'il y a de la tyrosine, on la dose directement par la solution de bromate de potassium et l'azote répondant à la tyrosine, étant déduit de l'azote total des acides amidés, donne comme reste l'azote des acides amidés autres que la tyrosine.

Le point faible de ce programme est que les erreurs de dosage s'accumulent et que leur somme affecte l'azote des acides amidés.

On a appliqué ces principes à l'analyse de divers mélanges :

MÉLANGE D'UN SEL AMMONIACAL D'UNE AMIDE ET D'UN ACIDE AMIDE

On part de	Chlorure ammonium	0,195 gr.	= 0,05144 Az
	Asparagine	0,209 »	= 0,03739
	Acide aspartique	0,178 »	= 0,01877

le résultat est fourni par le tableau suivant :

	Azote °/₀ centimètres cubes en grammes		
	Introduit	Trouvé	Différence
Azote ammoniacal	0,05114	0,04984	—0,0013
» amidé	0,03739	0,03664	—0,0007
» acide-amidé	0 01877	0,01822	—0,0005
Azote total	0,10730	0,1047	—0,0026
Par Kjeldahl		0,1063	

On déduit de là les pourcentages des divers corps.

	Poids °/₀ centimètres cubes		Composition °/₀	
	Réel	Trouvé	Réelle	Trouvée
Chlorure d'ammonium	0,195	0,190	34,0	34,0
Asparagine	0,200	0,1959	34,9	35,0
Acide aspartique	0,178	0,1727	31,1	31,0
			100,0	100,0

Un autre mélange plus complexe a été étudié :

	Poids matière °/₀ Centimètres cubes	Azote Centimètres cubes	
Chlorure d'ammonium	0,0199	0,00522	
Tyrosine	0,1799	0,1392	
Asparagine	1,0000	0,18682	
Acide aspartique	0,6000	0,06316	0,08451
Leucine	0,2000	0,02138	
Total	1,9999	0,29050	

On a obtenu :

	Poids réel	Poids trouvé	
Azote ammoniacal	0,00522	0,00508	
» tyrosine.	0,01392	0,01550	
» amidé.			
a) Par HCl et MgO	0,18682	0,18875	moyenne
b) Par acide oxalique et MgO . .	»	0,17795	0,18325
c) Par HCl et hypobromite. . . .	»	0,17526	
d) Par acide oxalique et hypobromite	»	0,18074	
Azote amidé sauf tyrosine. . . .	0,08454	0,09262	
	0,29050	0,29655	
Azote total par Kjeldahl	0,29100		

SECTION IX

Essais de dosage de l'asparagine et de certains acides amidés par précipitation avec le nitrate mercurique. et formation ultérieure du sel de cuivre.

Pour la recherche de l'asparagine dans les extraits végétaux contenant des hydrates de carbone, Schulze (*Ber.*, 1882, 2, 855) a proposé de précipiter la solution par le nitrate mercurique, de décomposer le précipité mercurique par H^2S ; dans un autre travail (*Zeit. analy. Chem.*, 22-325), il conseille de précipiter la solution d'abord par l'acétate de plomb, ensuite par le nitrate mercurique.

Ces procédés n'ont pas été, à notre connaissance. étudiés au point de vue de l'analyse quantitative ; nous avons fait cette étude avec la pensée de transformer les combinaisons mercuriques d'amides et d'acides amidés en sels de cuivre bien définis. Nous avons commencé par préparer et étudier ces sels de cuivre.

a) *Sel de cuivre de l'acide aspartique.* — D'après Ritthausen, ce sel cristallise en aiguilles bleues ayant comme formule Cu $C^4H^5AzO^4 + 4{,}5\ H^2O$.

Si l'on mélange en proportions équivalentes des solutions d'acide aspartique et d'acétate de cuivre, on obtient un liquide bleu qui laisse déposer immédiatement des cristaux jusqu'à décoloration du liquide. On fait recristalliser dans l'acide acétique dilué, et on sèche sur $CaCl^2$.

La formule de Ritthausen est donc exacte.

	Calculé	Trouvé
Az.	5,09	4,92
Cuivre	22,90	22,60

b) *Sel de cuivre de l'asparagine.* — On opère comme pour l'acide aspartique, mais le sel est à peine soluble dans l'acide acétique étendu. On lave donc les cristaux avec l'acide acétique étendu et chaud, puis on égoutte, lave à l'eau et sèche à 100°

	Calculé par Cu $(C^4H^7Az^2O^3)^2$	Trouvé
Azote.	17,23	16,50
Cuivre	19,38	19,25

Le produit n'est pas pur ; en effet, en opérant avec un poids connu d'asparagine, (soit 10 grammes), on a obtenu seulement 7 grammes sel de cuivre au lieu de 10,8 gr. calculés.

c) *Sel de cuivre de la leucine.* — 1 gramme leucine pure. préparée par son éther d'après la méthode de Fischer, est traitée en solution chaude par 25 centimètres cubes de solution acétate de cuivre à 4 %, bien qu'un sel de cuivre se sépare, la liqueur reste bleue par refroidissement. En évaporant, on obtient une nouvelle quantité de sel, moins bien cristallisé que le premier dépôt. Ce sel est insoluble dans l'eau pure, mais légèrement soluble dans l'eau mère. Après lavage et dessiccation à 100°, il titre 19,58 % de cuivre, au lieu de 19,64, chiffre théorique.

d) *Sel de cuivre de la tyrosine.* — Ce sel étant plus soluble que la tyrosine (1 partie de sel pour 1230 parties eau, et 1 partie tyrosine pour 2454 parties eau), ne se dépose pas spontanément ; il faut évaporer, et on obtient alors des cristaux répondant à la formule Cu $(C^9H^{10}AzO^3)^2$.

e) *Sel de cuivre de l'acide glutamique.* — On mélange 2 grammes acide glubamique et 6 grammes acétate de cuivre en solution aqueuse chaude, le volume total étant de 400 centimètres cubes. Par refroidissement, aucune cristallisation n'a lieu, mais en neutralisant par l'ammoniaque, on aperçoit, après 14 jours, des croûtes bleu foncé, formé de cristaux prismatiques. La composition répond à Cu $(C^5H^7AzO^4)$ à $2{,}5\ H^2O$.

En faisant bouillir l'acide glutamique avec de l'oxyde de cuivre hydraté, on obtient un sel vert amorphe, tout à fait insoluble, probablement la forme anhydre du précédent ; pour l'isolement de l'acide glutamique, cette forme conviendrait beaucoup mieux.

Bien que les sels de cuivre précédents peuvent être aisément préparés, deux d'entre eux seulement, ceux de l'asparagine et de l'acide aspartique, se prêtent à une séparation quantitative à partir du précipité par le nitrate mercurique.

Action du nitrate mercurique sur l'asparagine. — Si une solution saturée de nitrate mercurique, fortement acide, est ajoutée goutte à goutte à 5 centimètres cubes d'une solution saturée au poids d'asparagine (5,007 gr % c. c.) le précipité devient permanent à 1,2 c. c., et n'augmente pas après 2,8 c. c. ; on ajoute un excès de nitrate mercurique, et on décompose ce précipité par H^2S, ce qui donne une liqueur fortement acide ; cela montre que le précipité mercurique est un composé d'addition. On neutralise par Na^2CO^3, puis acidule le précipité par l'acide acétique et on concentre à 2 centimètres cubes, l'asparagine se dépose cristallisée. On redissout par chauffage modéré et ajoute un léger excès d'acé-

tate de cuivre à 4 °/°. On évapore pour chasser l'acide acétique, qui maintient en dissolution une partie du sel de cuivre, et celui du précipité. On obtient dans ce sel de cuivre seulement 52 °/₀ de l'asparagine initiale, et dans l'eau mère, 2,5 °/₀. Cette perte doit être attribuée à une précipitation imparfaite par le nitrate mercurique.

La réaction entre l'asparagine et le nitrate mercurique peut être divisée en deux phases : dans la première, il se forme de l'asparaginate et de l'acide nitrique libre, cela répond à la disparition du précipité d'abord formé ; dans la seconde période, l'asparaginate se combine avec le nitrate mercurique, pour former un composé insoluble dans l'eau, mais non dans un liquide fortement acide.

Cette vue est vérifiable ; en effet, si après avoir séparé le précipité mercurique, obtenu comme ci-dessus, on ajoute de la soude au filtrat, on obtient un nouveau précipité blanc, et on continue l'addition de soude jusqu'à ce qu'il se précipite un peu d'oxyde mercurique. Ce deuxième précipité est réuni au premier, et le tout décomposé par H^2S, puis traité par l'acétate de cuivre. On retrouve ainsi à l'état de sel de cuivre, 102,4, et dans un deuxième essai 96,7 °/₀ de l'asparagine initiale. La même solution, sans neutralisation du filtrat, ne rend que 69,6 °/₀ de l'asparagine.

On peut donc précipiter entièrement l'asparagine par le nitrate mercurique, mais à condition de neutraliser le liquide.

Action du nitrate mercurique sur l'acide aspartique. — On n'est pas arrivé à une séparation complète par le sel de cuivre, en passant par le précipité mercurique.

D'abord, en ajoutant du nitrate mercurique à une solution d'acide aspartique, on ne voit aucune précipitation, et, pour obtenir celle-ci, il faut ajouter de la soude ; ce précipité est en suspension dans l'eau contenant un peu de HCl, et traité par H^2S ; il ne se forme pas d'acide nitrique. On neutralise à la soude, acidule par acide acétique et ajoute de l'acétate de cuivre. On obtient un aspartate, mais il contient seulement 83 °/₀ de l'acide. On obtient 87,8 °/₀ en faisant une deuxième addition de soude au filtrat du premier précipité mercurique.

En employant, au lieu de soude, de l'acétate basique de plomb, on arrive à 90 °/₀ de l'acide aspartique, on peut admettre que la précipitation mercurique, et la transformation en sel de cuivre peuvent donner en moyenne 89,3 °/₀ de l'acide aspartique initial, dans son sel cuprique.

De l'influence des bactéries destructives dans les opérations industrielles

Par **M. H.-B. Stocks**

(*Journ. of. Soc. Chem. Ind.*, **1904**, p. 288)

L'étude des bactéries est de la plus haute importance pour les industriels qui s'occupent de la production de substances qu'ils retirent du règne animal ou végétal. Nos connaissances sur ce sujet, quoiqu'assez neuf, s'accroissent rapidement et nous avons appris à reconnaître que nombre de nos industries les plus importantes dépendent plus ou moins complètement de l'action des bactéries et que, dans d'autres cas, ces infiniments petits sont la cause de phénomènes tantôt désastreux tantôt au contraire profitables, que nous pouvons observer au cours des opérations industrielles. Les modifications qui se produisent dans les matières organiques sous l'influence des bactéries sont du ressort du chimiste et parfois il peut arriver qu'une partie de son rôle consiste à s'en occuper.

Dans bien des industries, les bactéries peuvent jouer à certains moments un rôle nuisible des plus intense, et il n'y a guère de cas où les conditions de milieu qu'on leur présente soient assez défavorables pour qu'elles ne puissent s'y multiplier ou tout au moins vivre dès qu'elles s'y sont introduites. Il existe différentes espèces de bactéries dont les spores peuvent résister plusieurs heures à la température de l'eau bouillante et se développer ensuite si on leur présente des conditions favorables ; il y en a beaucoup qui prospèrent à des températures modérées et d'autres qui peuvent être congelées et se multiplier ensuite. Quelques-unes peuvent supporter une solution plus ou moins concentrée d'alcalis ou d'acides et il en existe un grand nombre qui ne sont pas du tout incommodées par les antiseptiques généralement employés tels que des solutions faibles de phénol ou de bichlorure de mercure par exemple.

Les sources d'infection proviennent des matières employées, de l'air, de l'eau dont-on se sert, et les bactéries peuvent aussi s'introduire quand le travail est conduit sans soins et d'une manière malpropre. Si les conditions de milieu sont un peu favorables les bactéries se multiplieront dans des proportions énormes et elles suivront les matières à chaque étape de la fabrication pour se retrouver encore dans le produit final plus ou moins avarié. Ceci est spécialement le cas quand la fabrication est intermittente où même quand les appareils ne sont employés que pendant une partie de la journée. Les matières qui y sont laissées deviennent alors un milieu de culture pour les germes, et les cuves, les filtre-presses, les tuyautages et pompes qui en recèlent doivent être nettoyés entièrement avant d'être utilisés à nouveau.

La première précaution à prendre pour neutraliser l'action destructive des bactéries est une parfaite propreté. Chaque appareil devra être nettoyé ou désinfecté de telle façon que l'on puisse s'en servir sans aucune crainte de contaminer le produit en cours de fabrication.

Il a été démontré en 1878 par Downs et Blunt (*Proced. Roy. Soc.*, **26**, p. 488) que le développement des bactéries et autres microbes déterminant la putréfaction est arrêtée sous l'influence de la lumière solaire et de l'oxygène. La plupart des bactéries craignent la lumière ; les microbes septiques prospèrent

à l'abri de l'air. Une ventilation efficace est donc absolument nécessaire dans une usine où l'on a à craindre l'influence des bactéries.

Les eaux résiduelles doivent être stérilisées de quelque manière que ce soit on évacuées directement à l'égoût. Les autres résidus doivent être stérilisés, détruits ou transportés immédiatement au loin pendant qu'ils sont encore tout à fait frais.

Il faut toujours se souvenir que les bactéries ont besoin d'eau pour leur développement de sorte que les matières résiduelles doivent êtres dèsséchées si cela est possible.

D'autres manières de traiter les déchets dépendront des matières sur lesquelles on aura à opérer. Quand on a affaire à des produits alimentaires la stérilisation par la chaleur est généralement employée et si la matière peut supporter une certaine température on la chauffe à 100° C. ou un peu au-dessus, comme par exemple pour la conservation de la viande, des extraits de viande, etc.

La conservation des substances ne devant pas tenir à l'alimentation est généralement assurée par l'addition d'antiseptiques qui peuvent être ajoutés pendant la fabrication ou au produit final. Mais il est essentiel pour bien faire d'employer ces antiseptiques dès le début afin de prévenir, autant que possible, les symptômes de décomposition.

Les antiseptiques les plus employés dans ce cas sont l'acide phénique, le crésol, le thymol, l'acide salicylique, le formaldéhyde, l'acide formique, l'acide lactique, le chlorure de zinc, le borax, l'acide borique, l'acide sulfureux, les sulfites et bisulfites de sodium et de calcium, l'acide fluorhydrique et les fluorures et silico-fluorures alcalins.

Quelques-uns de ces antiseptiques sont employés parfois pour la conservation des matières alimentaires ; mais cette pratique doit être surveillée avec la plus grande sévérité, car, si elle est très profitable pour le fabricant elle est loin de l'être pour le consommateur. Grâce aux antiseptiques on peut, en effet, mettre en conserves beaucoup de matières qui, sans leur concours, seraient détruites ou serviraient à un usage de moindre importance que l'alimentation.

Dans la brasserie, la distillerie et la vinification, de grandes difficultés se présentent du fait des bactéries. Quand il s'agit de la fabrication du pain les environs immédiats de la boulangerie doivent être examinés avec soin et si on y découvrait une source d'infection possible la supprimer immédiatement. Un récent arrêté mis en vigueur en Angleterre au mois de janvier dernier interdit, pour cette raison, l'installation d'aucune nouvelle boulangerie en sous-sol. Dans la fabrication du sucre et de l'amidon, les bactéries destructives se présentent tout spécialement très nombreuses et causent de grands ennuis aux industriels. Les tanneries ont à redouter également l'influence des bactéries car les différentes jusées employées contiennent une énorme quantité de micro-organismes qui agissent il est vrai sur les peaux et les rendent plus aptes aux opérations subséquentes du tannage, mais qui peuvent aussi devenir destructives et être la cause d'une perte dans le poids ou la qualité du cuir.

Dans la fabrication de la gomme adragante avec les caroubes, comme elle est pratiquée à la *Gum Tragasol Work*, l'auteur a remarqué que peu de temps après le début de l'extraction de la gomme des caroubes moulues, il se formait des taches noires, isolées et disséminées dans la masse de la gomme. En examinant ces taches au microscope on reconnut qu'elles étaient formées par un grand nombre de spores, et, quoique la température fut relativement très élevée, environ 88° C., ces spores étaient en train de se développer. En recherchant leur origine on finit par trouver que ces taches noires étaient imputables au moulin. Les appareils à moudre se composaient de deux paires de petites meules en pierres enfermées dans des enveloppes de fonte. Pendant la mouture les frottements qui se produisent dans l'appareil déterminent un grand dégagement de chaleur, l'humidité contenue dans les caroubes se dégage et elle vient se condenser à l'intérieur des enveloppes de fonte. D'autre part celles-ci finissent par se recouvrir rapidement d'une fine poussière végétale provenant du broyage de la matière en traitement. L'eau et la poussière réunies forment une pâte molle qui s'accumule en couche de 2 centimètres d'épaisseur, jusqu'à toucher les meules. Leur rotation produit également un appel d'air dont le courant entre par l'ouverture d'alimentation du moulin, ouverture pratiquée dans la meule supérieure, circule autour de celle-ci et s'échappe par le conduit de distribution. Pendant ce trajet cet air est porté à une température de 35° C environ. Les spores contenues dans le volume d'air qui passe ainsi à travers le broyeur doivent être en nombre considérable et beaucoup d'entre elles sont arrêtées par le revêtement de poussière et d'eau formant couche sur l'enveloppe de fonte La température du milieu étant convenable et la matière organique abondante, ces spores se développent et les bactéries se multipliant très rapidement la pâte en est bientôt envahie.

Les bactéries ainsi introduites secrètent un acide qui attaque les enveloppes de fonte ; le fer ainsi dissous se combine avec le tannin provenant de la poussière des gousses de caroubes en formant une laque de couleur d'encre qui donne au produit une couleur noire. L'acidité de la matière humide formant une enveloppe dans le broyeur est de 0,46 % calculée en acide acétique. Après un certain temps, cette matière se dessèche et se détache de la fonte puis tombe entre les meules avec les caroubes. Tous les morceaux de cette croûte qui ont été ainsi réduits à peu près à la grosseur des graines contenues dans les gousses, suivent la matière broyée dans son passage à travers le reste de l'appareil de mouture et on les y retrouve arrondis, durcis et polis par le frottement. Leur proportion est d'environ 16 gr. dans 45 kilogs de caroubes moulues ; mais le nombre de spores que peut rèprésenter cette quantité de matière doit être si considérable que son poids absolu ne peut donner aucune idée de la puissance destructive de ces spores si elles pouvaient se développer. Dans la fabrication de la gomme adragante les particules noires se gouflent très rapidement et mettent en liberté des spores dans l'intérieur de la substance elle-même, et si on leur permet de se développer on peut en éprouver un dommage considérable.

Des essais furent faits dans le but de cultiver ces bactéries par ensemencement sur de l'agar-agar, mais le milieu ne leur convint pas. Au contraire, elles se multiplient facilement et rapidement si on

introduit quelques-unes de ces particules noires dans de l'eau conservée pendant quelques jours dans un endroit chaud. Les organismes qui apparaîtront alors sous le microscope en plus grande quantité se présentent sous la forme d'une bactérie courbe, ramassée, en forme de bâtonnet dont l'une des extrémités porte une spore bien développée. Si le liquide est très acide, la bactérie double à peu près de longueur. Enfin, dans un milieu particulièrement favorable on peut avoir aussi une bactérie très courte, qui se multiplie sous la forme d'une très longue chaîne et aussi un diplococcus. Quelques-unes de ces bactéries agissent sur la gomme adragante en la rendant tout à fait fluide et ce pouvoir est si intense qu'il suffit d'ajouter une très petite quantité de gomme ainsi liquéfiée à une grande masse de gomme fraîchement préparée pour fluidifier celle-ci en un espace de temps très court, une demi heure environ. Ce phénomène est sans doute dû aux enzymes excrétées par ces bactéries, car ces organismes seuls ne pourraient pas en si peu de temps détruire autant de substance. Ce fait vient donner une nouvelle force à ce qui a été dit plus haut à savoir que dans toutes fabrications analogues on doit se débarrasser de toutes substances qui ne seraient plus complètement fraîches et dont le contact pourrait être destructif.

Dans la préparation de la farine pour l'encollage on peut suivre deux méthodes différentes : ou bien la farine est employée à l'état frais après qu'on l'a additionnée d'un antiseptique, ou bien on la laisse fermenter pendant plusieurs semaines. En collaboration avec M. Graham White l'auteur a étudié les phénomènes qui se produisent quand la farine fermente, et comme ces phénomènes sont d'un ordre destructif il y a lieu d'en parler ici. Quand de la farine et de l'eau sont mélangées et laissées en repos, une fermentation commence au bout de 3 jours environ et elle continue pendant longtemps. Cette fermentation peut être due entièrement à des bactéries, ou, partiellement à des bactéries et à des levures sauvages, ou bien encore à des moisissures ordinaires, suivant les espèces organisées qui viennent à prédominer. Malgré cela, les phénomènes paraissent être d'un caractère analogue quoique la fermentation puisse paraître différente. Les nombres qui sont donnés dans le tableau ci-dessous se rapportent à une fermentation conduite sur d'assez grandes quantités de matières, la température de l'atmosphère variant entre 18° et 22° C. Les échantillons pour l'analyse furent prélevés dans la masse respectivement au bout de 2, 4, 6 et 8 semaines et les corrections nécessaires de ce fait furent effectuées.

Si on compare les nombres obtenus après deux semaines de fermentation avec ceux qui se rapportent à la farine primitive, on peut constater qu'il s'est produit de grandes modifications dans sa composition. Presque toutes les matières albuminoïdes sont devenues solubles, presque tout le sucre a disparu, l'acidité a considérablement augmenté, enfin il y a eu formation d'ammoniaque. Les phénomènes qui se produisent après la seconde semaine sont de même caractère mais moins intenses.

Fermentation de la farine entre 18 et 22° C.

(Echantillons pris dans la masse)

	Farine fraiche	Au bout de 2 semaines	Au bout de 4 semaines	Au bout de 6 semaines	Au bout de 8 semaines
Albuminoïdes					
Solubles dans l'eau	3,96	9,76	9,25	7,27	7,29
Insolubles dans l'eau	7,68	1,43	1,62	2,50	2,50
Totaux.	11,64	11,19	10,87	9,77	9,79
Sucres.	3,62	0,54	—	—	—
Acidité calculée NaOH °/₀ de farine . . .	0,35	2,25	2,59	4,85	5,90
Ammoniaque	0,018	0,202	0,120	0,250	0,234
Azote					
Dans les albuminoïdes solubles	0,632	1,516	1,481	1,164	1,167
» » insolubles. . . .	1,233	0,275	0,260	0,400	0,400
Comme ammoniaque.	0,015	0,084	0,099	0,206	0,193
Totaux.	1,880	1,875	1,840	1,770	1,760
Albuminoïdes solubles précipitables par le tannin et le chlorure de sodium . . .					
En solution acide.	—	—	—	—	—
En solution neutre	—	—	—	—	—

Il est évident que la plus grande partie du travail des bactéries a eu lieu dans les premières heures de la fermentation. En somme, il y a perte graduelle en azote, une augmentation considérable de l'acidité et aussi une légère augmentation dans les albuminoïdes insolubles, augmentation due au développement des bactéries et des levures lesquelles sont elles-mêmes azotées. Il semble que les acides produits jouent en quelque sorte, le rôle d'antiseptiques, car la fermentation putride ne s'établit qu'au bout d'une très longue période chose remarquable et inusitée en présence d'une aussi grande quantité de matières albuminoïdes. Au bout de la huitième semaine, on peut constater que la quantité de matières

albuminoïdes et de peptones est assez considérable par le précipité qu'on peut en obtenir par l'acide tannique et le chlorure de sodium. Le cadre de cet article ne permet d'insister plus abondamment sur le résultat de ces expériences. Voici en quelques mots ce qu'il y a de plus intéressant à signaler : au bout de la huitième semaine présence de l'alcool éthylique dans le liquide, dans la proportion de 0,60 %; — d'acides volatils, principalement acide acétique pour 0,313 %; — enfin d'acides non volatils (acide lactique 0,504 %) à côté d'autres produits. Après les corrections nécessaires, les poids de ces différentes substances rapportés à 100 grammes de la farine primitive furent :

	Grammes			Grammes
Alcool	6,13	contenant : carbone		3,20
Acide acétique	3,20	»	»	1,28
Acide lactique	5,15	»	»	2,06
			Carbone	6,54

Comme la farine primitive ne contenait que 3,62 % de sucre ce qui équivaut à 1,44 % de carbone, il est évident qu'une certaine quantité des autres hydrates de carbone comme la dextrine et l'amidon ont dû subir une décomposition. On peut d'ailleurs s'en rendre compte par l'examen microscopique de grains d'amidon qui apparaissent fortement ridés et corrodés. Il n'y a pas de doute qu'une grande quantité d'amidon ne soit détruite pendant la fermentation.

Il était intéressant de se rendre compte, surtout au point de vue auquel doit se placer un fabricant d'encollage s'il était possible d'amener les matières albuminoïdes ou gluten en solution sans avoir à recourir au procédé de la fermentation qui est lent et de mauvais rendement. A cet effet trois essais furent entrepris en agissant sur de la farine.

1° mélangée avec 10 fois son poids d'eau froide
2° » » d'acide acétique à 1/2 %
3° » » d'acide lactique à 1/2 %

Après analyse ces mélanges donnèrent les résultats suivants :

	Albuminoïdes		Totaux
	Solubles	Insolubles	
N°	2,50	7,81	10,31
N°	7,69	2,62	10,31
N°	8,56	1,75	10,31

Ces nombres prouvent que les albuminoïdes de la farine sont très abondamment solubles dans les acides faibles.

L'importance des bactéries au point de vue de la pollution des eaux est indéniable. Il suffira, comme exemple, de citer le suivant.

La *Gum Tragasol Cie* emprunte l'eau destinée à ses chaudières en partie à de petites mares se trouvant dans un champ voisin de l'usine et en partie aux conduites de la ville. Dans l'une de ces mares, la plus rapprochée des bâtiments, il s'est produit certains phénomènes assez extraordinaires. L'eau de cette mare provient de la pluie, du drainage des champs avoisinants, de la filtration au travers du sol d'une quantité plus ou moins grande d'eaux résiduelles et enfin des purges des chaudières ; il en résulte que la température de l'eau de cette mare est de 5 à 6° plus élevée que celle des mares voisines. En janvier 1902, l'eau en était parfaitement claire et l'on pouvait constater un dépôt gris bien défini à environ 35 centimètres des bords. La couleur de ce dépôt passait au jaune dans les parties moins profondes ; il consistait principalement en diatomées ; au-dessous la boue était noire. Au commencement d'Avril, l'eau devint complètement trouble, d'une couleur blanche tirant sur le crème tandis qu'une matière floconneuse et légère pouvait se voir, réunie en couches épaisses sur les mauvaises herbes des berges. La partie inférieure de ces mêmes végétaux et de la boue restaient noires. En la remuant avec un bâton on pouvait percevoir un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le 7 avril une portion de cette boue noire fut séchée dans un courant de gaz d'éclairage et on trouva dans le produit sec

Matières solubles dans la benzine, à chaud	3,09 %
Soufre contenu dans celles-ci	0,37 »
Fer } à l'état de FeS	3,28 »
Soufre } à l'état de FeS	1,87
Fer à l'état de Fe^2O^3	1,38 »

Au microscope, la boue noire montra, à côté de sulfure de fer et autres matières minérales une grande quantité de monades vivantes et de cellules d'un brun-rougeâtre, semblables tant au point de vue de leurs dimensions qu'à celui de leur forme à des protococcus, plusieurs variétés d'infusoires et, enfin, une substance floconneuse, grisâtre composée en grande partie de bactéries.

Le 28 avril alors que l'eau de la mare semblait être très trouble, on en préleva 2 litres 1/4 qui furent filtrés après avoir été chauffés. Le poids du précipité ne fut que de 0,10 gr., mais contenant 0,0055 gr.

de soufre libre soit pour 100 000 parties d'eau 0,22 gr. Au moment ou l'eau fut prélevée elle présentait exactement la même apparence qu'une dissolution aqueuse d'hydrogène sulfuré ayant subi pendant quelque temps l'influence de l'air et où il commence de se produire une précipitation de soufre. D'ailleurs l'eau du marais chauffée dégageait également de l'hydrogène sulfuré et il n'est pas douteux que son trouble ne provint d'une oxydation partielle de ce gaz émis par la boue. La formation des sulfures métalliques, de l'hydrogène sulfuré et du soufre libre dans l'eau examinée est due aux mêmes phénomènes qui se produisent dans les eaux d'égoût et dans toutes les circonstances où des sulfates sont mélangés à des matières organiques en décomposition (*Quarterly Journal Géog. Soc.*, vol. LVIII, **1902** pp. 46-58 et *Jour. of Soc. Chem. Industry*, vol. XXI, p. 52) c'est-à-dire, qu'à l'abri de l'air, les réactions suivantes ont lieu.

$$CaSO^4 + 2C = 2CO^2 + CaS$$
$$CaS + CO^2 + H^2O = CaCO^3 + H^2S$$
$$Fe^2(OH)^6 + 3H^2S = 2FeS + 6H^2O + S$$

et au contact de l'air :

$$H^2S + O = H^2O + S$$

Les bactéries qui produisent ces réactions peuvent se cultiver très facilement dans un milieu composé d'extrait de viande, de sulfate de chaux et d'hydrate de peroxyde de fer. Au bout de 3 ou 4 jours l'activité des micro-organismes est démontrée par le noircissement de l'hydrate de peroxyde de fer, tandis que si après ensemencement le liquide est stérilisé par la chaleur il ne s'y produit aucune altération, ceci prouvant abondamment que les bactéries sont la cause des phénomènes que nous venons d'examiner.

A côté des organismes producteurs de soufre, on a trouvé dans la boue du marais une grande quantité de spirilles fort actives, celles-ci, cultivées dans une solution de citrate de fer ammoniacal précipitent rapidement la totalité du fer sous la forme d'hydrate. Ces spirilles dévorent sans doute l'acide organique et probablement l'ammoniaque. On retrouve ces mêmes organismes dans la tourbe et l'eau des tourbières (espèces du genre des Crenotharix et des Cladothrix) et ils y sont peut-être la cause d'actions semblables à celles qu'exercent leurs congénères sur les sels de fer.

Revenons de nouveau à l'eau de la mare. Pendant tout le temps que dura l'observation à laquelle elle fut soumise, elle fourmilla de bactéries, mais il a semblé que dans les moments où elle était le plus particulièrement trouble il s'y trouvait en majorité une variété de dimensions beaucoup plus grandes, se présentant sous la forme de longs bâtonnets ou même de filaments contenant des granulations réfringentes, lesquelles peuvent consister en soufre. On ne peut affirmer que cette bactérie de grande taille ait un pouvoir particulièrement oxydant vis-à-vis de l'hydrogène sulfuré, en même temps qu'une propriété spéciale à s'assimiler le soufre comme le fait la *Beggiata alba*, mais il est certain qu'elle se retrouvait en plus grand nombre parmi les autres organismes lorsque l'eau était particulièrement trouble.

Le 29 avril une épaisse écume graisseuse d'un blanc jaunâtre surnageait sur la mare. A l'analyse de cette écume on trouva :

Huile } solubles dans la benzine	28,61 °/₀
Soufre libre } solubles dans la benzine	12,14 »
Matières insolubles dans HCl	19,42 »
Fe^2O^3	8,53 »
CaO	4,10 »
MgO	0,76 »

La chaux et la magnésie devaient se trouver probablement à l'état de carbonates ; les matières organiques, l'eau et l'acide carbonique complètent à 100 les résultats de l'analyse ci-dessus. Ce qu'il y eut de plus intéressant à constater dans cette écume fut la présence de plus de 12 °/₀ de soufre libre.

Le 13 juin la mare dégageait une forte odeur d'hydrogène sulfuré à tel point que l'air recueilli à la surface de l'eau pouvait noircir abondamment le papier à l'acétate de plomb. L'eau elle-même donnait un précipité noir avec les sels de plomb en solution et un dépôt blanc floconneux avec l'acide chlorhydrique.

Le soufre contenu à l'état d'hydrogène sulfuré s'élevait à 1,81 pour 100 000 et le soufre précité par l'acide chlorhydrique à 0,6 pour 100000.

On détermina par l'analyse quelques-unes des matières contenues dans l'eau :

	Pour 100,000 parties d'eau
CaO	18,00
MgO	8,24
SO^3	10,09
Matières fixes, en tout	88.20

A plusieurs reprises l'eau de la mare changea de couleur : tantôt noire quand il y avait dégagement d'hydrogène sulfuré, tantôt d'un blanc laiteux et alors il n'y avait aucun dégagement d'hydrogène sulfuré. Ces changements provenaient évidemment de périodes tantôt de réduction, tantôt d'oxydation.

L'alcalinité de l'eau fut déterminée plus d'une fois à l'aide du méthylorange et de l'acide chlorhydrique normal. On essaya également de doser l'acide carbonique présent tant à l'état libre qu'à l'état de bicarbonates au moyen de l'eau de baryte et de l'acide chlorhydrique ; mais ces derniers essais ne furent pas couronnés de succès, car on s'aperçut qu'il se trouvait un carbonate alcalin dans l'eau examinée.

Le 7 mai, l'alcalinité calculée en $CaCO^3$ fut de 42,0 p. pour 100000 parties d'eau ; l'acide carbonique libre 0,176 p. seulement.

Le 13 juin, l'alcalinité égalait 45,5 $CaCO^3$ pour 100 000 parties d'eau ; l'acide carbonique 2,86.

Le 2 juillet, on trouva l'alcalinité égale à 50,2 p. $CaCO^3$ pour 100 000 ; ce jour là il n'y avait pas d'acide carbonique libre dans l'eau. En effet, après addition d'eau de baryte l'eau resta plus alcaline qu'auparavant. En fait, avant et après ébullition, l'eau donnait une coloration rose avec la phénolphtaléine ceci démontrait bien la présence d'un carbonate alcalin dans l'eau examinée.

On fit bouillir 500 centimètres cubes de l'eau prélevée le 2 juillet ; le précipité filtré, fut dissous dans l'acide chlorhydrique 1/2 normal et l'excès titré en retour avec de la soude caustique. On trouva ainsi 36,25 p. de $CaCO^3$ pour 100000 il est probable qu'il y avait dans le précipité un peu de magnésie). La partie filtrée, claire, fut titrée avec de l'acide chlorhydrique 1/10 normal et le méthylorange et l'alcalinité fut trouvée égale à 12,72 p. de Na^2CO^3 pour 100 000. Si on calcule ces 12,72 de Na^2CO^3 en $CaCO^3$ on a :

Alcalinité temporaire, comme $CaCO^3$	36,25
Alcalinité permanente due à Na^2CO^3, calculée en $CaCO^3$	12,00
Alcalinité totale calculée en $CaCO^3$	48,25

ce qui est approximativement la même proportion d'alcalinité que celle qui avait été déterminée directement c'est-à-dire 50,2 p. $CaCO^3$ pour 100 000 parties d'eau.

Ceci démontre que l'eau était évidemment, à ce moment là dans un état d'équilibre instable, car il n'y avait pas assez d'acide carbonique présent pour former en même temps des bicarbonates de soude et de chaux. Le carbonate de soude existant dans l'eau a du être formé à partir du sulfate de soude à l'aide des mêmes réactions que nous avons vu plus haut produire du carbonate de chaux, car on ne put retrouver de carbonate de soude dans aucune des eaux alimentant la mare. La vapeur provenant de l'eau de celle-ci était la cause de beaucoup de désagréments quand elle était envoyée dans les serpentins ouverts fonctionnant à l'usine de la *Gum Tragasol C°* pour le chauffage.

Nouvel indicateur pour déterminer l'acidité totale des vins

Par **M. E.-G. Runyan**

(*Journal of the american Chemical Society*, **1901**, p. 402)

Dans les laboratoires d'analyse des sucreries, on a souvent besoin de déterminer par une méthode rapide l'alcali en excès dans les jus, sirop ou masses cuites. La méthode usuelle consiste à titrer le produit au moyen d'une solution titrée d'un acide. Comme la couleur du produit varie d'un jaune d'ambre à un brun foncé presque noir, les indicateurs ordinairement employés donnent des résultats peu satisfaisants, en raison de la difficulté que l'on éprouve à noter le point final de la réaction.

Pour parer à cette difficulté, un chimiste français, M. L. Lachaux a proposé d'employer comme indicateur un mélange de coralline et de vert malachite (¹) préparé comme il suit :

3,1 gr. de coralline ou d'acide rosolique du commerce sont dissous dans 150 centimètres cubes d'alcool à 90 °/₀, la solution est neutralisée et mélangée avec une solution de 0,5 gr. de vert malachite dans 50 centimètres cubes d'alcool. Avec ce mélange, les alcalis donnent une coloration pourpre que les acides font virer au vert.

Le vert malachite se dissout dans l'alcool en fournissant une solution bleu verdâtre qui, à elle seule, n'a pas de valeur comme indicateur, mais ajoutée à la coralline, elle associe sa couleur à celle de cette matière colorante et rend plus facile à reconnaître le point final de la réaction. Comme, dans ce mélange, c'est de la coralline seule qui agit comme indicateur, il est évident que l'indicateur proposé par Lachaux ne peut être employé que pour le titrage des acides et des bases qui donnent avec la coralline une réaction finale suffisamment nette.

J'ai eu l'occasion dernièrement d'employer cet indicateur pour la détermination de la teneur en alcali d'un échantillon de mélasse très foncée et obtenu des résultats très satisfaisants. L'idée m'est venue que le même indicateur pourrait être employé avec avantage pour la détermination de l'acidité totale des produits hautement colorés, comme le vin, le vinaigre et le cidre. On sait que les méthodes actuellement en usage donnent des résultats très peu satisfaisants lorsqu'on a affaire à des vins rouges possédant une coloration accentuée. La méthode employée par l'*Association of Official Agricultural Chemists* est celle-ci :

« On verse dans un gobelet 10 centimètres cubes de vin et, si l'on a affaire au vinc blanc, on y ajoute 10 gouttes d'une solution neutre de tournesol et on titre avec une solution décinormale de soude caustique jusqu'à ce que la coloration rouge vire au violet. Si l'on se trouve en présence de vin rouge, on ajoute la solution alcaline goutte par goutte, jusqu'à ce qu'une goutte de mélange placée sur un papier de tournesol rouge donne une réaction alcaline. »

Une autre méthode employée par quelques chimistes consiste à étendre 10 centimètres cubes de vin avec de l'eau distillée bouillante de manière à avoir 300 centimètres cubes environ, à chauffer le mélange pendant quelque temps pour chasser l'acide carbonique, à ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine et titrer avec une solution décinormale de soude caustique.

Quiconque a essayé l'une ou l'autre méthode sur un vin de Bordeaux ou tout autre vin rouge conviendra avec moi que la détermination exacte du point de neutralisation est extrêmement difficile.

Pour essayer l'indicateur coralline-malachite et le comparer à la phénolphtaléine et le tournesol, je me suis procuré trois échantillons de vin : 1° un vin de Bordeaux, représentant les vins rouges ; 2° un vin du Rhin comme type de vin blanc, et 3° un vin de Porto pour la coloration intermédiaire. Les expériences ont été effectuées comme il suit :

10 centimètres cubes de vin ont été placés dans un gobelet de verre, étendus d'environ 300 centimètres cubes d'eau bouillante, le mélange a été chauffé pendant quelques instants pour chasser l'acide carbonique, refroidi vers 75°, additionné de quelques gouttes de la solution coralline-malachite et d'une solution décinormale de soude en excès (coloration pourpre). L'alcali en excès a ensuite été lentement titré avec une solution décinormale d'un acide jusqu'à apparition distincte d'une coloration verte. Le changement de coloration s'observe le mieux dans la lumière transmise. L'expérience a démontré qu'il était plus facile de déceler le passage de l'alcali à l'acide que l'inverse.

Avec la phénolphtaléine et le tournesol, on emploie une quantité peu plus grande d'indicateur et la solution décinormale de soude a été ajoutée au vin jusqu'à neutralisation. Les résultats des expériences sont exprimés, comme à l'ordinaire en acide tartrique, 1 centimètre cube de soude décinormale est égal à 0,0075 gr. d'acide tartrique.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Les résultats obtenus avec la coralline-malachite comme indicateur sont invariablement inférieurs à ceux obtenus avec les autres indicateurs. Mais on pouvait s'y attendre, étant donné que le titrage avec la coralline-malachite comme indicateur allait vers la réaction acide, tandis que, dans les autres expériences, il allait du côté opposé c'est-à-dire vers la réaction alcaline.

La différence la plus grande a été observée entre les résultats obtenus avec le vin rouge. Ceci s'explique par le fait que, pour la phénolphtaléine et le tournesol, le changement de coloration ne pouvait être décelé qu'après addition d'un excès marqué d'alcali. Je suis donc d'avis que les résultats obtenus avec la coralline malachite représentent à peu près exactement l'acidité totale du vin analysé.

Pour déterminer la sensibilité de la solution coralline-malachite, 5 gouttes de cette solution ont été ajoutées à 100 centimètres cubes d'eau. La solution obtenue donnait avec 0,01 c. c. d'une solution normale d'acide chlorhydrique une réaction nettement acide et avec 0,01 c. c. d'une solution normale de soude une réaction franchement alcaline. En présence de matières colorantes étrangères, il a fallu employer une quantité plus grande de solution normale.

Acide tartrique dans 100 centimètres cubes de vin

Vins	Coralline-malachite (grammes)	Phénolphtaléine (grammes)	Tournesol (grammes)
1. Bordeaux	0,840	0,980	0,890
	0,870	0,995	0,920
	0,870	0,980	—
	0,880	—	—
	0,875	—	—
	Moyenne : 0,867	0,985	0,905
2. Rhin	0,705	0,730	0,730
	0,710	0,725	0,720
	0,705	0,730	0,725
	0,695	0,735	—
	0,705	—	—
	0,705	—	—
	0,695	—	—
	Moyenne : 0,703	0,730	0,725
3. Porto	0,450	0,490	0,475
	0,430	0,475	0,460
	0.440	0,475	0,460
	0,445	0,475	0,460
	0,435	—	—
	0.430	—	—
	Moyenne : 0,438	0,475	0,464

Etant donné les résultats satisfaisants que j'ai obtenus avec le mélange coralline-malachite, je crois pouvoir recommander cet indicateur à l'attention des chimistes qui s'occupent de l'analyse du vin, du vinaigre, du cidre, etc.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 12 décembre. — M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse une ampliation du décret par lequel M. le Président de la République approuve l'élection que l'Académie a faite de M. Dastre, pour remplir, dans la section de Médecine et Chirurgie, la place laissée vacante par le décès de M. Marey.

— Remarques sur quelques règles thermochimiques relatives à la possibilité et à la prévision des réactions, par M. Berthelot.

— Détermination faite en 1902 de la différence de longitude entre les méridiens de Greenwich et de Paris. Note de M. Lœwy.

— Sur l'élément Zδ. Note de M. Lecoq de Boisbaudran.

L'auteur conclut de ses observations que, à moins qu'il soit démontré que la bande 4877 dépende d'un élément déjà connu et bien caractérisé antérieurement a son annonce du Zδ, la découverte de ce Zδ lui appartient.

— MM. Bouquet de la Grye et Maurice Lévy sont désignés, pour faire partie, cette année, du Conseil de perfectionnement de l'Ecole polytechnique.

— Observations du soleil faites à l'observatoire de Lyon (équatorial Brünner de 0,16 m. d'ouverture) pendant le troisième trimestre 1904. Note de M. J. Guillaume.

— Sur l'approximation des incommensurables et les séries trigonométriques. Note de M. Fatou.

— Sur les groupes continus finis ou infinis de l'espace. Note de M. Le Vavasseur.

— Remarques sur une méthode pour l'étude de la convergence de certaines fonctions continues. Note de M. H. Padé.

— Détonation sous l'eau des substances explosives. Note de M. Jacob.

On peut admettre comme forme approchée de la loi des pressions en un point, en fonction de temps, l'expression $P = P_0 - P_1 t$; l'expérience fournit P_0 et P_1. En déduisant de là la vitesse de décomposition de l'explosif, l'auteur a trouvé au moyen d'un crusher et d'un manomètre à ressort 5800 mètres et 64000 mètres, valeurs très voisines de celles que donnent les cordeaux détonants. Cette constatation conduit à penser que la durée de décomposition de la substance doit être sensiblement proportionnelle à la puissance 1/3 du poids de la charge ; cet exposant voisin de 1/3 sera à déterminer par la suite des expériences.

— Pendule en acier nickel entretenu électriquement. Note de M. Jean Mascart.

— Sur l'enregistrement des rayons N par la photographie. Note de MM. Weiss et Bull.

— Sur de nouveaux dérivés d'addition du tétrahydrobenzène. Note de M. Léon Brunel.

En faisant réagir l'iode et l'oxyde de mercure sur le cyclohexène en présence d'anhydrides d'acides organiques on obtient des éthers de glycols aromatiques. En prenant l'anhydride acétique il se forme l'éther monoiodhydrique et monoacétique du cyclohexanediol 1-2. En remplaçant l'anhydride acétique par d'autres anhydrides on obtient des dérivés analogues. La réaction se passe en deux phases.

$$CH^3COOCOCH^3 + HgO + I^2 + C^6H^{10} = CH^3CO^2C^6H^{10}I + CH^3CO^2HgI$$

Il se forme un acétoiodure de mercure et de l'éther acétoiodhydrique du glycol. Dans une deuxième phase deux autres atomes d'iode réagissant sur l'acétoiodure de mercure et le cyclohexène on a :

$$CH^3CO^2HgI + I^2 + C^6H^{10} = CH^2CO^2C^6H^{10}I + HgI^2.$$

— Synthèse et étude des thiohydantoines substituées cycliques. Note de M. Em. Pozzi-Escot.

Pour préparer les *a-b* éthyloylthiouréides di-substituées symétriques bi-substituées non encore étudiées, on fait réagir sur les thiourées di-substituées *a-b* un acide éthanoïque monohologéné, l'acide monochlorocétique ou bromacétique. L'hydantoïne sulfurée disubstituée se forme avec un excellent rendement d'au moins 90 % de la théorie.

Ce procédé peut servir comme mode de préparation très avantageux des urées substituées *a-b* ; car la transformation des thio-hydantoïnes est instantanée et quantitative en solution alcoolique alcaline.

— De la non fragilité possible de l'acier après travail au bleu. Note de M. Ch Frémont.

La fragilité à froid du fer et de l'acier doux après déformation permanente vers le bleu, *n'est pas une propriété absolue* de ces métaux, mais un défaut qui peut être évité au moins dans certains cas et dans certaines conditions convenables de fabrication.

— Sur une méthode de décomposition des ensembles statistiques complexes en ensembles irréductibles. Note de M. Charles Henry.

— Sur les glandes annexes de l'appareil sericigène des larves de lépidoptères. Note de M. L. Bordas.

— Développement de l'hydranthe des Campanulariidœ et des Plumularidiœ. Note de M. Armand Billard.

— Résistance à la dessiccation de quelques champignons. Note de Mme Z, Gatin-Gruzewska.

— Sur la constitution de la terre arable. Note de MM. A. Delage et H. Lagatu.

L'examen au microscope polarisant et à lumière parallèle de la terre arable préparée en lames minces montre que celle-ci est constituée par un simple produit de désagrégation et non de décomposition des minéraux essentiels des roches.

— Sur une nouvelle pomme de terre propre à la culture en terrains humides. Note de M. Labergerie.

Le *Solanum Commersoni* se développe très bien en terrains humides. On peut chiffrer les rendements

de 10000 kilogrammes en terrain très sec à 90 000 kilogrammes au moins à l'hectare en terrain humide. Les tubercules ont dépassé 1 600 grammes et des fanes ont atteint 4,50 m. de longueur. Les tubercules aériens ont pris un développement considérable et constitué une fraction importante de la récolte en terrain humide, certains ont atteint 1130 grammes. La richesse en fécule est passée de 11,5 °/₀ en 1901, à 14 °/₀ en 1903, et 17 °/₀ en 1904. La saveur des tubercules est parfaite.

— Sur la gazéification des combustibles végétaux et la génération d'une force motrice économique en agriculture. Note de M. L. Bordenave.

— Le terrain houiller en Lorraine française. Note de M. Francis Laur.

Le terrain houiller, prolongement du bassin de Sarrebrück sous la Lorraine française, vient d'être rencontré par deux sondages ayant 700 mètres de profondeur après avoir traversé régulièrement sans incident le Keuper, le Muschelkalk, le grès bigarré et le grès des Vosges. Peu ou point de Permien. Le terrain houiller s'est annoncé par des schistes charbonneux à 680 mètres au sondage d'Eply, au nord-est de Pont-à-Mousson. Voici l'analyse de cette houille.

Humidité	1,88	
Matières volatiles	36,12	
Cendres	12,23	(rouges)
Carbone fixe	48,77	

Pouvoir agglutinant 4 à 5. Conclusion : charbon flambant,

D'après M. Zeiller, l'examen des fossiles indiquerait que l'on se trouve dans l'étage Westphalien. L'anticlinal houiller s'étendrait de Pont-à-Mousson à Nancy sur 20 kilomètres à 30 kilomètres de largeur. Ce serait le plus puissant bassin houiller sous-jacent connu. Il s'étendrait jusqu'au nord de Commercy passerait sous le crétacé parisien, émergerait de nouveau dans l'ouest de la France. Il aurait ainsi 600 kilomètres de longueur.

— La crue glaciaire de la fin du xixe siècle et les différents facteurs qui ont déterminé les anomalies de cette crue dans le massif du Pelvoux. Note de MM. Jacob et Flusin.

— Sur la résurgence de Wells (Angleterre) et la chronométrie de l'érosion souterraine. Note de M. E. Martel.

Séance du 19 décembre. — M. Mascart, président, prononce l'allocution de distribution des prix. Il signale les principales découvertes faites dans ces dernières années, la télégraphie optique, le radium et les différentes radiations qui manifestent des propriétés si remarquables et que nous ne connaissons encore que d'une manière incomplète. Enfin il prononce l'éloge des divers membres de l'Académie qui sont décédés dans le courant de l'année. Il est ensuite procédé à la distribution des prix.

Géométrie : *Grand prix des sciences mathématiques.* — Le prix n'est pas décerné.
Prix Bordin. — Une partie du prix (2000 fr.) est décernée à M. Servant.
Prix Vaillant. — MM. Borel et Bricard.
Prix Francœur. — M. Emile Lemoine.
Prix Poncelet. — M. Désiré André.

Mécanique : *Prix Montyon.* — M. Gustave Richard.

Navigation : *Prix extraordinaire de six mille francs.* — Le prix est partagé en parties égales entre MM. Jacob, Gayde et La Porte.
Prix Plumey. — M. Lucien Mottez.

Astronomie : *Prix Pierre Guzman.* — Le prix n'est pas décerné.
Prix Lalande. — M. S. W. Burnham.
Prix Valz. — M. de Campos Rodrigues.
Médaille J. Janssen. — M. Hansky.

Géographie : *Prix Binoux.* — Le prix est partagé entre MM. Baratier, Bénard et Berget.
Prix Guy. — M. Bell Dawson.
Prix Tchihatchef. — M. Lubanski.
Prix Delalande-Guérineau. — M. Auguste Pavie.

Physique : *Prix Hébert.* — M. Georges Claude.
Prix Hughes — M. E. Ariès.
Prix Kastner-Boursault. — M. Ferrié.

Chimie : *Prix Jecker.* — Le prix est partagé entre MM. Freundler, Minguin et Lespieau.
Prix Cahours. — Ce prix est partagé à titre d'encouragement entre MM. Chavanne, Kling, Binet du Jassoneix.
Prix Montyon Arts Insalubres. — MM. Dupont et Détourbe.

Botanique : *Prix Desmazières.* — M. Guilliermond.
Prix Montagne. — M. Camille Sauvageau.
Prix De la Fons-Melicocq. — Ce prix n'a pas été décerné.

Anatomie et zoologie : *Prix Savigny.* — M. Krempf.
Prix Thore. — M. Henri d'Orbigny.

Médecine et chirurgie : *Prix Montyon* — MM. Paul Reclus, Kermorgant, Cazalbou.
Mention. — MM. Lounois et Roy, Bezancey et Marcel Labbé, Odier.
Citations. — MM. Marceau, Briquel, Gagnière et Voisin.
Prix Barbier. — MM. Prenant, Bouin et Maillard.
Mention. — M. Pierre Lesage.
Prix Bréant. — M. Frédéric Borel.
Prix Godard. — MM. Albarran et Imbert.

Prix du Baron Larrey. — M. le Dr Conor.
Mention. — M. le Dr Lafforgue.
Prix Bellion. — M. le Dr Jules Delobel.
Mention. — M. le Dr Gabriel Gauthier.
Prix Mège . — M. G. Delamare.
PHYSIOLOGIE : *Prix Montyon.* — M. J. Jolly.
Mention très honorable. — M. C. Fleig.
Prix Philipeaux. — M. Cristiani.
Mention honorable. — M. Joseph Noè.
Prix Lallemand. — MM. Maurice de Fleury, Camus et Peigniez.
Mention très honorable. — MM. Luignel-Lavastine et Vires.
Prix Pourat. — M. J. Tissot.
Prix Martin-Damourette. — MM. Frouin et Manquat.
PRIX GÉNÉRAUX : *Prix Lavoisier.* — Sir James Dewar.
Médaille Berthelot. — MM. Freundler, Minguin, Lespieau, Kling, Binet du Jassoneix, Dupont et Villard.
Prix Jérome Ponti. — MM. Sagnac et Maurain.
Prix Trémont. — M. A Guillemin.
Prix Gegner, — M. J.-H. Fabre.
Prix Lannelongue. — Mme Vve Nepveu.
Prix Leconte. — M. René Blondlot.
Prix Wilde. — M. Paul Villard.
Prix Houllevigue. — MM. Henri de la Vaulx et Henri Hervé.
Prix Saintour. — M. Charles Frémont.
Prix Montyon, Statistique. — MM. le Dr Lowenthal, Paul Razous.
Mention. — MM. Henri Guégo, E. Maury, le Dr Ott.
Prix Jean-Jacques Berger. — Partagé entre MM. J. Resal, à Alby, Laurent, Grimaud et Retreint.
Prix de la Place. — M. Léauté.
Prix Félix Rivet. — MM. Léauté, Dubois, Hecke et Le Verrier.

Séance du 26 décembre. — M. POINCARÉ est nommé vice président pour l'année 1905.

— MM. BONNET et Maurice LÉVY sont nommés membres de la Commission administrative pour 1095.

— M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL présente un ouvrage de de M. LACROIX ayant pour titre : la *Montagne Pelée et ses Eruptions*, publié par l'Académie des Sciences sous les auspices des Ministres de l'Instruction publique et des Colonies.

— M. le MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE transmet à l'Académie une dépêche par laquelle M. Janssen annonce que le Vésuve est en pleine activité et qu'il étudie l'éruption.

— Sur le théorème des Aires et les systèmes conservatifs par Paul PAINLEVÉ.

— Groupe de bandes négatif de l'air avec une forte dispersion. Variation du spectre avec la pression. Note de M. H. DESLANDRES.

La variation de pression entraîne des changements intimes importants qui doivent retenir l'attention, car ils peuvent modifier nos idées actuelles sur l'interprétation des phénomènes. Les séries de raies qui composent chaque bande, et toutes les bandes d'un même spectre, ont été rapportées à des atomes différents ; or, aux pressions croissantes on voit surgir de nouvelles séries qui existaient en germe, il est vrai, aux pressions plus basses. Faut-il les attribuer à des conditions différentes d'excitation ou d'addition de nouveaux atomes ? Les raies des séries conservent-elles exactement les mêmes longueurs d'onde à toutes les pressions, comme on les a admis jusqu'ici ? Les séries anciennes et sont-elles émises simultanément ? A quelle cause aussi peut-on rapporter ces séries de raies qui sont enchevêtrées et en quelque sorte antagonistes, l'une ayant seulement les raies qui correspondent aux petites valeurs du paramètre m (à partir de zéro), l'autre série ayant seulement les raies d'ordre élevé ? Des raies de séries semblables ont été reconnues dans le deuxième groupe positif, et récemment Lester a signalé cette même particularité dans les bandes d'absorption de l'oxygène.

— Sur la constitution des sels de sodium de certains acides méthéniques et méthiniques Ethers cyanacétique, acylcyanacétique, malonique et cyanomalonique ; malonitrile camphre cyané par HALLER et MULLER.

Depuis longtemps les chimistes se demandent si dans le *sel sodique* de certains éthers, le métal alcalin est uni au carbone (forme normale) ou à l'oxygène (forme énolique). Il en est de même des éthers cyanacétiques et maloniques depuis longtemps, MM. Michael, Nef, J. F. Thorpe sont tentés de les considérer comme renfermant les groupements.

$$C = C \begin{array}{l} \diagup ONa \\ \diagdown OR \end{array} .$$

La méthode optique différentielle pourrait permettre de résoudre la question. On sait que dans cette méthode on compare la réfraction moléculaire du sel sodique et celle de l'acide générateur, autant que possible, dans le même dissolvant et à des concentrations égales ; les acides normaux donnent pour la raie D une différence Δ comprise entre 1,4 et 1,9 toujours inférieure à 2. Avec les pseudo-acides Δ dépasse notablement 2, indiquant ainsi que le sel a une autre constitution que l'acide correspondant. La comparaison des réfractions moléculaires des sels et des acides en solution dans l'alcool absolu indique partout des différences beaucoup plus grandes que 2 ; tous ces sels de sodium ont une *constitution chi-*

mique autre que celle des acides générateurs qui doivent être rangés en conséquence dans la catégorie des *pseudo-acides*.

Quelle est la constitution de ces sels de soude ? Les procédés optiques sont impuissants à résoudre la question à eux tous seuls, car on ne pourrait s'appuyer que sur des propriétés additives et nous savons que la présence des doubles liaisons et des radicaux négatifs influe considérablement sur ces propriétés.

Les éthers maloniques et propionylcyanacétique donnent Δ (différence moléculaire) = 3,90 et 2,73 ; les quatre autres corps tous cyanés ont un Δ beaucoup plus grand, compris entre 5,25 et 6,19. Pour l'éther malonique, la valeur de Δ conduit à admettre que son sel de soude dissous dans l'alcool absolu, à la structure.

$$CH \lessgtr \begin{matrix} C \lessgtr \begin{matrix} ONa \\ OC^2H^5 \end{matrix} \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}$$

Il est également certain que le sel de soude de l'éther propionylcyanacétique doit se formuler.

$$C^2H^5 . C(ONa) = C \lessgtr \begin{matrix} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}$$

La faiblesse du nombre Δ = 2,73 s'explique, bien que l'on considère qu'à l'état pur et, *a fortiori*, dans l'alcool absolu, les éthers *acylcyanacétiques* sont sans doute des mélangés de composés cétoniques et énoliques ; la réfraction étant déjà exagérée dans l'acide, la différence Δ doit être nécessairement plus petite.

Quant à la constitution des sels sodiques des autres corps étudiés, il est moins facile de se prononcer ; pour le malonitrile (Δ = 5,54), on doit admettre que le sodium est uni à l'azote ; CAz. CH = C = AzNa, et, si l'on n'avait recours qu'aux méthodes optiques, il faudrait adopter la même conclusion, pour les sels de sodium de l'éther cyanacétique (Δ = 6,19) et du camphre cyané (Δ = 5,75).

$$NaAz = C = CH - COOC^2H^5 \quad \text{et} \quad C^8H^{14} \lessgtr \begin{matrix} C = C = AzNa \\ | \\ CO \end{matrix}$$

Mais il n'est pas impossible qu'une simple transformation énolique puisse fournir un Δ égal ou même supérieur à celui du malonitrile ; aussi ne peut-on donner les précédentes conclusions qu'à titre provisoire et hypothétique.

En présence de la divergence des résultats obtenus au sein de l'eau et au sein de l'alcool pour les sels de sodium de l'éther cyanomalonique (Δ = 3,85 et 5,25) on ne peut pour le moment, faire sa constitution d'une façon certaine.

— Sur de nouvelles trouvailles géologiques au Soudan. Note de M. A. de Lapparent.

— Emile Picard dépose sur le bureau un ouvrage : *Sur le développement de l'analyse mathématique et ses rapports avec les autres sciences.*

— M. A. Picard présente un ouvrage intitulé : « Le Mexique au début du xxe siècle.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance.

1° Une brochure, publiée par ordre des corporations chargées de décerner le prix Nobel intitulé : « Les prix Nobel en 1901 ».

2° Un volume intitulé : « Les nerfs du cœur », par E. de Cyon.

3° Un ouvrage intitulé : « L'électricité à la portée de tout le monde », par M. Georges Claude.

— Sur la nouvelle comète Giacobini. Note de M. Giacobini.

— Eléments provisoires et Ephémérides de la Comète Giacobini (17 décembre 1904). Note de MM. G. Fayet et Maubant.

— Sur la stabilité des dirigeables. Note de M. G.A. Crocco.

— Sur la fragilité de certains aciers. Note de MM. A. Perot et Henri Michel Lévy.

Il résulte nettement de l'examen des résultats obtenus que *pour le métal étudié*, lorsque la vitesse du choc est et demeure pendant tout le choc suffisamment élevée aucune déformation permanente ne se produit, le métal est fragile, tandis que, lorsque la vitesse est suffisamment petite, le métal peut supporter une déformation permanente et d'autant plus petite que l'on s'approche davantage de la vitesse qui donne la fragilité.

— Sur les rayons cathodiques et les lois de l'Electromagnétisme. Note de M. P. Villard.

— Sur la thermo-électricité des alliages d'aluminium. Note de M. Hector Pécheux.

De tous les alliages d'aluminium étudiés le $ZnAl^6$ et le $ZnAl^{10}$ sont ceux qui ont le plus grand pouvoir thermo-électrique par rapport au cuivre après 180°.

— Sur la théorie du magnétisme. Note de M. P. Langevin.

— Sur un phénomène de l'adaptation rétinienne relative à la vision des couleurs. Note de M. A. Polack.

— Sur la réduction par le bore amorphe des oxydes du manganèse et la préparation d'un nouveau borure de manganèse. Note de M. Binet du Jassonneix.

Avec le bore et le manganèse chauffés au four électrique dans une nacelle en charbon avec un courant de 400 ampères et 100 volts, on obtient un borure de formule MnB, dont la densité est 6,2 à H5°.

— Sur l'oxygène quadrivalent. Note de M. E. E. Blaise.

L'étude de la variation de la basicité de l'atome d'oxygène, suivant le poids des radicaux carbonés

qui y sont fixés, montre que l'atome d'oxygène se comporte comme d'autant plus basique que ces radicaux sont plus lourds.

L'action des chlorures d'acides sur les étheriodures magnésiens montre le rôle fondamental que joue la fonction étheroxyde. Ainsi le chlorure de benzoyle sur l'étheriodure magnésien donne après chauffage au bain-marie et traitement par l'eau un mélange d'iodure d'éthyle et de benzoate d'éthyle.

$$\frac{C^2H^5 \diagdown\!\!\diagup I \quad I \diagdown\!\!\diagup C^2H^5}{O \qquad O} \qquad C^2H^5 \diagup\!\!\diagdown Mg \diagup\!\!\diagdown C^2H^5 + 2\,C^6H^5 - COCl = 2\,C^2H^5I + 2\,C^6H^5 - CO^2C^2H^5 + MgCl^2$$

— Sur la réduction des anhydrides d'acides bibasiques. Note de M. G. Blanc.

La facilité avec laquelle les groupes $COOC^2H^5$ et $COAzH^2$ sont réduits en groupe CH^2OH par le sodium et l'alcool absolu a été appliquée pour l'obtention des lactones à partir des anhydrides d'acides bibasiques, dans le but de remplacer le procédé à l'amalgame de sodium et à l'amalgame d'aluminium par un autre d'une application plus pratique. Mais la théorie prévoit autre chose. Si l'on part d'un anhydride d'acide dissymétrique, il est impossible par les procédés actuels de savoir de quel côté portera la réduction. Tantôt c'est du côté du carboxyle fort, tantôt du côté du carboxyle faible. Par l'emploi du sodium et de l'alcool, il est permis de penser que pareille incertitude va disparaître. En effet de deux choses l'une, ou la réduction aura lieu directement avec production de l'acétone, ou bien il y aura formation transitoire du sel de sodium de l'éther acide formé dans l'action de l'éthylate sur l'anhydride et, réduction ultérieure de ce composé fonctionnant comme éther. Or, si nous nous rappelons que la réduction d'un éther dans l'alcool correspondant est d'autant plus aisée que le groupe $CO^2C^2H^5$ est lié à un atome de carbone moins substitué, nous conclurons que, dans la première hypothèse, c'est le carboxyle fort de l'anhydride qui sera réduit.

Examinons la seconde. Quand l'éthylate de sodium réagit sur un anhydride, c'est toujours le sel de sodium de l'éther ortho qui se produit.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!> C . CO - O + C^2H^5ONa = \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!> C - CO^2Na$$
$$\quad | \qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$CH^2 - CH^2CO \qquad\qquad CH^2 - CH^2 - CO^2C^2H^5$$

Si alors, ce sel de sodium subit la réduction en tant qu'éther, on voit que c'est encore le carboxyle fort de l'anhydride qui devra être réduit.

L'expérience vérifie en grande partie ces prévisions.

— Méthode de synthèse générale des aldéhydes à l'aide des acides glycidiques. Note de M. Georges Darzens.

Cette méthode consiste à préparer d'abord les éthers glycidiques β substitués en condensant à l'aide de l'éthylate de sodium des cétones avec l'éther chloracétique.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!> CO + Cl - CH^3CO^2C^2H^5 = \begin{matrix} R \\ R'C \end{matrix}\!\!> C - CH - CO^2C^2H^5 + HCl$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown\!\!\diagup$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O$$

La saponification de ces éthers conduit à des acides peu stables, qui se décomposent facilement en aldéhyde et acide carbonique.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!> C - CH - CO^2H = \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!> CH - COH + CO^2.$$
$$\qquad \diagdown\!\!\diagup$$
$$\qquad O$$

Pour préparer les éthers des acides glycidiques β-disubstitués on projette dans un mélange bien refroidi d'une cétone et d'éther monochloracétique, peu à peu une molécule d'éthylate de sodium sec et en poudre fine ; pendant cette réaction, la température ne doit pas dépasser + 5°. On laisse ensuite le mélange à la température ordinaire pendant 12 heures et on le porte enfin à 100°C pendant 5 à 6 heures.

La masse est légèrement acidulée par l'acide acétique et traitée par l'eau. L'éther glycidique se décante facilement et on le rectifie au vide après dessiccation sur le sulfate de soude anhydre.

Une certaine quantité de cétone échappe toujours à la réaction et l'on observe la formation constante d'éther éthoxacétique.

Les rendements atteignent facilement 60 à 63 $^0/_0$ et, si l'on tient compte de la quantité de cétone régénérée 90 $^0/_0$. La saponification des éthers ainsi obtenus est des plus faciles. Les acides glycidiques ainsi obtenus sont fort peu stables, ils se décomposent très nettement en acide carbonique et aldéhyde.

— Sur la coagulation diastasique de l'amidon. Note de MM. A. Fernbach et J. Wolff.

Il ressort de cette note que la coagulation diastasique de l'amidon n'est possible que si l'amidon se trouve à un état de liquéfaction bien déterminé, et cet état peut être produit, soit par une diastase liquéfiante, soit artificiellement. Le terme amylocoagulase, auquel on a rattaché antérieurement l'ensemble des effets coagulant et liquéfiant doit, par conséquent, être réservé pour désigner seulement la première de ces actions.

— Sur la combustion du soufre dans la bombe calorimétrique. Note de M. H. Giran.

La chaleur de formation de l'anhydride sulfureux, sous la pression atmosphérique est égale à + 69,80 cal.

— Sur la conductibilité électrique des solutions colloïdales. Note de M. G. Malfitano.

Il paraît établi d'après cette note que la charge des micelles doit être nulle ou extrêmement faible.

— Sur la production comparée de l'alcool et de l'acide carbonique, au cours de la fermentation. Note de MM. Lindet et P. Marsais.

Le rapport de l'alcool à l'acide carbonique diminue progressivement au cours de la fermentation et tend vers l'unité, ou, ce qui revient au même, la production d'alcool surpasse au début la production d'acide carbonique, celle-ci reprend ensuite le pas sur celle-là, pour fournir, en fin de fermentation, des quantités égales de l'un et l'autre produit. En outre, la température et l'acidité du moût n'ont pas d'influence sensible sur les proportions d'alcool et d'acide carbonique qu'on relève aux différentes phases de la fermentation. Cette prédominance de l'alcool d'abord, de l'acide carbonique ensuite, est probablement reliée à la formation de la levure et des produits accessoires ; celle-ci, par exemple, se multiplie surtout au début de la fermentation.

— Etude sur le carbure de calcium employé comme explosif dans les travaux miniers, par M. Marcel P. S. Guédras.

— Sur l'histologie du myocarde chez les mollusques primitifs. Note de MM. P. Vigier et F. Vles.

— Graisse intranucléaire dans les surrénales de mammifères. Note de M. P. Mulon.

— Sur les migrations des glucosides chez les végétaux. Note de M. W. Russell.

1° La teneur en principes glucosidiques augmente considérablement chez les plantes que l'on soustrait à l'action de la lumière, soit en les faisant végéter à l'obscurité, soit en procédant à l'opération du buttage. 2° Le maximum de concentration de ces principes s'observe en hiver dans les parties souterraines.

— Sur la destruction de l'œuf d'hiver du phylloxera par le lysol. Note de M. G. Cantin.

— Sur les espèces minérales de la terre arable. Note de MM. A. Delage et H. Lagatu.

— Les anciennes lignes de rivage du Sahel d'Alger. Note de M. le général de Lamothe.

— Culture de l'amibe de la dysenterie des pays chauds. Note de M. A. Lesage.

— Sur l'anémie infectieuse du cheval. Note de MM. Carie et Vallée.

Séance du 2 janvier 1905. — Etat de l'Académie des Sciences au 1er janvier 1905.

Sciences mathématiques. Ire section. Géométrie. — MM. Jordan, Poincaré, Picard (E). Appell, Painlevé, Humbert.

Section II. Mécanique. — MM. Maurice Lévy, Boussinesq, Deprez (Marcel). Leauté, Sebert, Vieille.

Section III. Astronomie. — MM. Jansen, Lœwy, Wolf, Radau. Deslandres, Bigourdan.

Section IV. Géographie et navigation. — MM. Bouquet de la Guye, Grandidier, Bassot, Guyou, Hatt, Bertin.

Section V. Physique générale. — MM. Mascart, Lippmann, Becquerel, Potier, Violle, Amagat.

Sciences physiques. Section VI. Chimie. — MM. Troost, Gautier (Armand). Moissan, Ditte, Lemoine (Georges), Haller.

Section VII. Minéralogie. — MM. Gaudry, Bertrand, Lévy, de Lapparent, Lacroix, Barrois.

Section VIII. Botanique. — MM. Van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prilleux, Zeiller.

Section IX. Economie rurale. — MM. Schlœsing, Chauveau, Müntz, Roux, Schlœsing fils, Maquenne.

Section X. Anatomie et zoologie. — MM. Ranvier, Perrier, Chatin, Giard, Delage, Bouvier.

Section XI. Médecine et chirurgie. — MM. Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Laveran, Dastre.

Secrétaires perpétuels. — MM. Darboux pour les sciences mathématiques, Berthelot pour les sciences physiques.

Académiciens libres. — MM. de Freycinet, Haton de la Goupillière, Cailletet, Bischoffsheim, Brouardel, Laussedat, Carnot (Adolphe), Rouché, Picard (Alfred), Labbé.

Associés étrangers. — MM. Lord Kelvin, Lister, Newcomb, Suess, Hooker, Schiaparelli, Koch, Agassiz.

Correspondants. Sciences Mathématiques. Section Ire. Géométrie (10). — MM. Schwartz, Klein, Méray, Zeuthen, Mittag-Leffler, Dedekind. Nœther, Volterra, Guichard, Gordan.

Section II. Mécanique (10). — MM. Sire, Considère, Amsler, Vallier, Boltzmann, Dwelshauvers-Déry, Bazin, Dechem, Zeuner, N...

Section III. Astronomie (16). — MM. Struve, Lockyer, Huggins, Stéphan, Hall Langley, Auwers, Rayet, Backlund, Gill, Backhuyzen (Van de Sande), Christie, André, Bailland, Hill.

Section IV. Géographie et navigation. — MM. Teffé (le baron de), Grimaldi, Nansen, Helmert, Colin (le R. P.), Gallieni, Bienaymé, Normand, Davidson, Oudemans.

Section V. Physique générale. — MM. Crova, Reyleigh, Bichat, Blondot, Hittorf, Van der Waals, Michelson, Gouy, Benoit, Lorentz.

Sciences Physiques. Section VI. Chimie. — MM. Lecoq de Boisbaudran, Bœyer (von), Roscoé, Cannizzaro, Ramsay, Mendeleef, Fischer, Sabatier, Forcrand (de) N...

Section VII. Minéralogie. — MM. Gosselet, Geikie, Richthofen, Tschermak, Depéret, Rosenbusch, Péron, Œhlert, Klein, Brögger.

Section VIII. Botanique. — MM. Clos, Grand-Eury, Masters, Treub, Schwendener, Pfeffer, Strasbürger, Warming, Flahault, Bertrand.

Section IX. Economie rurale. — MM. Houzeau, Arloing, Pagnoul, Gayon, Kuehn, Winogradski, Yermoloff, Tisserand, Fliche N.

Section X. Anatomie Zoologie. — MM. Fabre, Sabatier, Retzius. Bergh, Lankaster, Lortet, Maupas, Van Beneden, Metchnikoff, Waldeyer.

Section XI. Médecine et chirurgie. — Lépine, Herrgott, Engelmann, Leyden, Masso, Burdon Sanderson, Zambaco, Czerny, Baccelli, Calmette.

Membres décédés. Section de mécanique. — M. Sarrau, le 10 mai 1904.
Section d'astronomie. — M. Callandreau, le 13 février.
Section de minéralogie. — M. Fouqué, le 7 mars.
Section d'Economie rurale. — M. Duclaux, le 3 mai.
Section de médecine et chirurgie. — M. Marey, le 15 mai.
Membres élus. Section de mécanique. — M. Vieille, le 24 novembre.
Section d'Astronomie. — M. Bigourdan, 25 avril.
Section de Minéralogie. — M. Lacroix, le 11 janvier, en remplacement de M. Munier Chalmas. M. Barrois en remplacement de M. Fouqué, le 9 mai.
Section d'Economie rurale. — M. Maquenne, le 27 juin.
Section de médecine et chirurgie. — M. Dastre.
Associé étranger élu. — M. Agassiz, à Cambridge (Etats-Unis), le 7 mars, en remplacement de Sir Stokes, décédé.
Correspondants décédés. Section de Géométrie. — M. Salmon, le 22 janvier.
Section d'Astronomie. — M. Perrotin, le 29 février.
Section de chimie. — M. Williamson, le 6 mai.
Section de minéralogie. — M. Karl von Littel, le 5 janvier.
Section d'Economie rurale. M. Laurent, le 20 février.
Correspondants élus. Section de Géométrie. — M. Volterra, le 14 mars, M. Guichard, le 28 mars, M. Gordon, le 24 avril.
Section de Minéralogie. — M. Brögger, le 14 mars.
Section de Botanique. — M. Warming, le 7 mars, M. Flahault, le 14 mars, M. Eugène Bertrand, le 20 mars.
Section d'Economie rurale. — M. Tisserand, le 20 juin. M. Fliche, le 4 juillet.
Section d'anatomie et zoologie. — M. Metchnikoff, le 20 juin. M. Waldeyer, 1 27 juin.
Section de médecine et chirurgie. — M. Calmette, le 25 janvier.
Correspondants à remplacer. Section de mécanique. — M. Gibbs, décédé le 28 avril 1903.
Section d'Astronomie. — M. J. Perrotin, décédé le 29 février 1904.
Section de Chimie, — M. Williamson, décédé le 6 mai 1904.
Section d'Economie rurale. — M. Laurent, décédé le 20 février.

— Pouvoir refroidissant d'un courant fluide sur un ellipsoïde à axes égaux, immergé dans ce courant. Note de M. J. Boussinesq.

— Franges d'interférence produites par le système de deux miroirs perpendiculaires entre eux, par M. Lippmann.

— Sur les microgranites alcalins du territoire de Zinder. Note de M. A. Lacroix.

— M. Poincaré fait hommage à l'Académie du premier volume d'un ouvrage, où il rassemble les Leçons de Mécanique céleste qu'il a professés à la Sorbonne.

M. Michel Lévy est proposé, en première ligne, pour la chaire d'Histoire naturelle des corps inorganiques, vacante au Collège de France, par suite du décès de M. Fouqué.

— M. Cayeux est proposé en seconde ligne.

— M. le secrétaire perpétuel, signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance l'ouvrage suivant : « La bobine d'Induction, par M. H. Armagnat.

— Sur les fonctions limites et les opérations fonctionnelles. Note de M. Maurice Fréchet.

— Sur les substitutions à trois variables et les courbes invariantes par une transformation de contact. Note de M. S. Lattès.

— Sur les sous-groupes invariants d'indice P^2. Note de M. G. A. Miller.

— Au sujet de la déviation des corps dans la chute libre. Note de M. de Sparre.

— Sur une formule fondamentale de la théorie cinétique. Note de M. P. Langevin.

— Mesure de la conductibilité électrique au moyen de gaz ionisés. Note de M. Nordmann.

— Influence de la vapeur d'eau sur la réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone et l'acide carbonique. Note de M. O. Boudouard.

Les gaz réducteurs à l'état sec ont une action plus énergique qu'à l'état humide : la différence, qui est importante aux basses températures, devient nulle aux environs de 1000° ; le phénomène présente la même allure, qu'il s'agisse de l'action à volumes égaux de CO et CO^2 sur le sesquioxyde de fer, ou l'action de l'oxyde de carbone sur le protoxyde de fer. Dans les régions les moins chaudes du haut-fourneau, avec des gaz secs, il y aura donc une réduction plus complète de l'oxyde de fer, par l'oxyde de carbone, comme on sait que la réaction de l'acide carbonique formé sur le carbone est d'autant moins énergique que la température est plus basse, il en résultera finalement une économie de combustible. On doit cependant remarquer, que dans le haut-fourneau, au niveau des tuyères, la vapeur d'eau se décompose en hydrogène et en oxygène, et l'on n'a pas de données exactes sur le rôle ultérieur de l'hydrogène qui, en présence de l'acide carbonique, peut régénérer de la vapeur d'eau et de l'oxyde de carbone.

— Sur l'existence d'un sulfate vert normal de sesquioxyde de de chrome. Note de M. Albert Colson.

La cryoscopie et la chimie montrent que le sulfate de chrome résultant de la réduction de l'acide chromique par le gaz sulfureux, renferme trois radicaux sulfuriques ($3SO^4$). De plus, ce sel $Cr^2(SO^4)^3$ $10H^2O$ est un sulfate vert normal, en tout point comparable au sel violet correspondant. Sa formule de constitution est

$$\begin{array}{c} SO^4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ SO^4 = Cr - Cr = SO^4 \end{array}$$

— Séparation des trois diméthylanthracènes obtenus par l'action du chlorure de méthylène et du chlorure d'aluminium sur le toluène. Note de M. J. Lavaux.

Dans un mélange de 250 grammes de toluène et de 90 grammes de chlorure de méthyle, on ajoute d'un coup 59 grammes de chlorure d'aluminium. On règle au début la température au moyen d'un bain d'eau froide et l'on chauffe progressivement de telle sorte que la température soit, à chaque instant, insuffisante pour produire seule un dégagement d'acide chlorhydrique. Enfin le produit obtenu par traitement à l'eau est décanté, puis essoré à la trompe. Bien séparer les produits de la réaction, on traite par le toluène bouillant, on laisse cristalliser une partie seulement, on obtient ainsi un produit riche en diméthylanthracène A que l'on purifie facilement, il fond à 240°. Le reste est épuisé à froid, on obtient un mélange de diméthylanthracènes A et B On tranforme en diméthylanthraquinone. On épuise par l'alcool froid ou en opérant par cristallisation partielle. La diméthylanthraquinone B se sépare ; elle fond à 236°5. Par évaporation de l'alcool, on obtient un mélange d'anthraquinones diméthylées A et B. Le dérivé B réduit par le zinc et l'ammoniaque donne un carbure fusible à 244°5.

Les produits liquides de la réaction sont soumis à la distillation vers 360° et au-dessus passent des carbures solides au sein d'un liquide huileux. On les essore à la trompe, puis on les sèches sur des plaques poreuses, enfin on fait cristalliser dans l'alcool. En combinant les cristallisations avec la sublimation dans le vide, on éliminera en tête les produits étrangers, tous plus volatils quoique fondants plus haut, on aura peu à peu à l'état pur et fondant vers 86° le diméthylanthracène C.

— Observation de la comète Giacobini (de 1904) faites à l'observatoire d'Alger, à l'équatorial coudé de 0,318 m. par MM. Rambaud et Sy.

— Sur les roches cristallines rapportées par la mission Saharienne. Note de MM. Foureau et Gentil,

— Résistance de l'eau à la translation des navires. Carênes de moindre résistance. Note de M. le Vice-Amiral Fournier.

— Eau oxygénée à l'état naissant. Activité bactéricide sur les germes des eaux. Note de M. Ed. Bonjean.

C'est à l'état naissant de l'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène que l'on attribue l'activité bactéricide particulière du peroxyde de calcium sur les germes dans l'eau.

— Hyphoïdes et Bactéroïdes. Note de M. Paul Vuillemin.

— Recherches sur la radioactivité végétale. Note de M Paul Becquerel.

Après 12 heures et même 16 heures d'expérience, il a été impossible de déceler la moindre trace de radioactivité de la part des graines des mousses et d'un rameau de buis, lorsque furent prises les précautions les plus minutieuses contre l'émission de la vapeur d'eau.

— Sur l'accentuation des caractères alpins des feuilles dans les galles des genèvriers. Note de M. C. Houard.

— Sur l'accroissement du poids des substances organiques ou minérales dans l'avoine en fonction de l'âge. Note de Mlle Stefanowska.

— Mesures respiratoires sur les poissons marins. Note de M. J. P. Bounhiol.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 7 décembre 1904.

Note sur les hydrosulfites. — M. Maurice Prud'homme communique la note suivante dont le Comité décide l'impression au procès-verbal :

Au beau travail de MM. L. Baumann, G. Thesmar et J. Frossard, se rattache l'action réciproque de l'anhydride sulfureux et des hydrures alcalins ou alcalino-terreux (*Bul. Soc. chim.*, 1903, t. XXIX, p. 10), qui se formule :

$$2\,KH + 2\,SO^2 = S^2O^4K^2 + H^2.$$

Le corps blanc ainsi obtenu, repris par une petite quantité d'eau exempte d'oxygène, fournit, par simple évaporation à l'abri de l'air, de fines aiguilles transparentes ou de petits cristaux aciculaires groupés en étoiles, et donne les réactions réductrices caractéristiques des hydrosulfites alcalins.

Le sel $S^2O^4K^2$ s'hydrolyse donc au contact de l'eau : l'un des termes de la réaction étant le bihydrosulfite, que l'on sait maintenant avoir pour formule SO^2KH, l'autre sera forcément le bisulfite de potassium, d'après l'équation :

$$S^2O^4K^2 + H^2O = SO^2KH + SO^3KH.$$

On s'explique dès lors la présence de deux formes cristallines distinctes. Le sel de M. Bernthsen serait un hydrate du sel correspondant $S^2O^4Na^2$. Existe-t-il réellement comme individu chimique ? L'eau salée, lors de la précipitation, empêche peut-être qu'il s'hydrolyse et lui communique une certaine stabilité. Mais, en présence d'eau pure, il doit s'hydrolyser. La solution suffisamment concentrée devrait, par le bisulfite mis en liberté, fournir avec la poudre de zinc une nouvelle proportion d'hydrosulfite, conformément au mode de préparation de Schutzenberger. Enfin, l'addition d'une quantité de poudre de zinc convenable aux couleurs d'impression renfermant de l'hydrosulfite-formaldéhyde devrait, pour la même raison, augmenter le pouvoir rongeant de ces couleurs. Ces essais appartiennent

de droit aux chimistes de la maison E. Zundel. Nous nous bornons à les indiquer. En tout cas, les corps du type $S^2O^4M^2$, obtenus par voie sèche n'éveillent pas les mêmes doutes que le composé de M. Bernthsen, et doivent être considérés comme les sels neutres d'un *nouvel acide du soufre*, $S^2O^4H^2$.

Enlevages colorés sur rouge de paranitraniline et analogues, pli cacheté N° 1462, du 13 avril 1904, déposé par MM. Kœchlin frères.

Ce pli concerne l'addition aux couleurs d'enlevages ordinaires au tanin et hydrosulfite-formaldéhyde qui ne se conservent pas, de certains alcaloïdes, l'aniline par exemple.

L'examen de ce pli est remis à M. Henri Schmid.

Hydrosulfites stables exempts de formaldéhyde. Eradite. — M. Henri Schmid communique sur ce composé les observations suivantes dont le comité vote l'impression au procès-verbal :

La Badische Anilin und Soda Fabrik a réussi à transformer son « Hydrosulfit fest » en un produit stable, en le débarrassant de son eau par extraction à l'alcool bouillant et dessiccation par H^2SO^4 dans le vide. Le produit anhydre, ainsi obtenu, présente une poudre blanche sèche qui peut être exposée à l'air pendant plusieurs semaines sans décomposition (voir br. franç. 341718, du 28 mars 1904 de la B. A. u. S. F.). Elle forme la base de l'*eradite B*, pâte grise, renfermant, à côté de l'hydrosulfite de soude anhydre, des corps hygroscopiques tels que soude, glycérine, etc., qui ont pour but d'en empêcher la rehydratation lorsqu'on s'en sert pour la confection de couleurs d'enlevage. Ces dernières se préparent en coupant l'éradite B avec des épaississants plus ou moins alcalins, plus ou moins riches en glycérine. C'est le moyen même qui a été employé, d'après le pli cacheté 1437, du 2 janvier 1904, par la maison E. Zundel pour la création de son « rongeant alcalin à l'hydrosulfite de soude ». Cependant, tandis qu'avec ce dernier on ne ronge qu'imparfaitement le rouge de para, les couleurs d'enlevages à l'éradite B rongent aussi bien ce dernier que le bordeaux d'α-naphtylamine. On peut donc se servir de l'éradite B pour réaliser, moyennant l'indanthrène, des enlevages bleus vifs sur rouge de paranitraniline.

Il dépose au secrétariat des échantillons d'enlevages blancs sur rouge de para et grenat naphtylamine, et d'enlevages bleus sur rouge de para réalisés à l'aide de l'éradite B.

Colorants directs, leur fixation en impression. — M. Grosheintz, chargé d'examiner le pli N° 1067, du 19 novembre 1898, donne lecture de son rapport qui conclut à l'impression du pli cacheté de M. Paul Wilhelm.

Le Comité vote l'impression de ce pli et du rapport de M. Grosheintz.

Noir au campêche sur naphtolate de soude. — Plis cachetés N°s 1407 et 1484, des 27 juillet 1903 et 24 juin 1904. Le rapporteur, M. Albert Frey, propose l'impression au Bulletin des deux plis de M. Wicktoroff.

Le Comité approuve ces conclusions et vote l'impression au Bulletin des plis de M. Wicktoroff, suivis du rapport de M. Frey.

Maltage des tissus de coton en présence d'eau de savon. — M. Albert Scheurer communique une note sur la mesure de l'action du malt en présence d'eau de savon.

Voici les conclusions de cette étude :

Température : 40°. — Durée 2 heures.

L'eau de savon (de Marseille) à 2 grammes par litre réduit l'action du malt des 3/4 ; celle à 1 gramme de 1/2 et celle à 1/2 gramme de 1/6°.

Le Comité vote l'impression de ce travail.

Aldéhyde formique + bisulfite de soude, action sur les diamines. — Sur la demande de M. de la Harpe, le pli cacheté N° 1004, du 24 novembre 1897, de M. Prud'homme, est renvoyé à l'examen d'un autre rapporteur. Le Comité consulte à cet effet M. Nœlting, qui dépose les conclusions suivantes :

Rapport sur le pli cacheté N° 1004 déposé par M. Maurice Prud'homme, le 24 novembre 1897, par M. E. Nœlting.

J'ai examiné le pli en question et je ne connais aucune antériorité à la réaction fort intéressante qui s'y trouve décrite.

On avait bien déjà étudié l'action de la formaldéhyde sur la benzidine et ses analogues, mais non celle de la formaldéhyde bisulfitique. Dans le cas de la formaldéhyde simple, il se forme une série de bases, insuffisamment examinées jusqu'à présent, et qui, en partie du moins, sous l'influence de l'acide nitreux, donnent, avec élimination de la formaldéhyde, le dérivé diazoïque de la benzidine, et, par conséquent par copulation, les couleurs de benzidine ordinaires. Dans la réaction de M. Prud'homme, au contraire, le radical de la formaldéhyde, grâce à la présence du bisulfite, reste uni à la benzidine et on obtient des couleurs sulfonées, tirant sur laine, mais teignant aussi le coton. Ce fait est fort intéressant, aussi je vous propose de faire paraître le pli de M. Prud'homme dans notre Bulletin.

Le Comité adopte ces conclusions.

Renouvellement du bureau. — Les membres sortants sont réélus à l'unanimité, M. Albert Scheurer, secrétaire, MM. Emilie Nœlting et Ferd. Oswald, secrétaires adjoints.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-NEUVIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIX[e] — I[re] PARTIE

Livraison 759 MARS Année 1905

SUR LA THÉORIE DU PROCÉDÉ DES CHAMBRES DE PLOMB (1)

Par M. le D[r] F. Raschig

Il semble que cette théorie se déroulera sous le symbole de l'azote. Cette étude doit aussi se rapporter aux dérivés de l'azote et, en particulier, à l'acide azoteux, ce produit remarquable dont les propriétés sont loin de nous être parfaitement connues, bien que nous le manipulions par millions de kilogrammes tous les ans

L'acide azoteux, a déjà dit le D[r] Caro, exerce une action fascinante sur l'esprit du chimiste : une fois que l'on s'est intéressé à son étude, il devient impossible de s'en détacher. Il y a déjà dix-sept ans (2), je croyais avoir réussi à expliquer la réaction qui a lieu entre les sulfites et les azotites ; de ces faits découlaient de nouvelles considérations au sujet de l'action de l'acide sulfureux sur l'acide azoteux et, par suite, une nouvelle théorie du procédé des chambres de plomb. Cette théorie n'a pas trouvé un accueil très favorable et d'autres occupations m'ont empêché pendant longtemps de songer à la consolider. Il n'y a que quelques années que j'ai retrouvé les loisirs nécessaires pour reprendre ces recherches de laboratoire et je me suis aussitôt empressé de retirer de l'oubli et d'enfourcher à nouveau mon dada favori. Je me crois parvenu à lui donner une nouvelle vie et je me propose de saisir l'occasion qui m'est offerte d'exposer les résultats de mes recherches.

Je dois d'abord rappeler en quelques mots la réaction qui s'effectue entre les azotites et les bisulfites, réaction établie par mes premiers travaux.

Lorsque l'acide azoteux, que nous écrirons $Az(OH)^3$ pour plus de commodité, se trouve en présence, sous forme d'un de ces sels, d'une molécule de bisulfite $H.SO^2.ONa$, il y a élimination d'une molécule d'eau formée par le groupe hydroxyle de l'acide azoteux et l'atome d'hydrogène relié au soufre dans le bisulfite.

Les restes des deux molécules se réunissent pour former une combinaison particulière, le dihydroxylaminesulfonate de sodium

$$(HO)^2Az : SO^2.ONa.$$

Si une nouvelle molécule de bisulfite agit sur cette combinaison, il y a renouvellement de la réaction et il se forme l'hydroxylaminesulfonate de sodium

$$HO.Az : (SO^2.ONa)^2.$$

Une nouvelle molécule de bisulfite peut encore agir sur ce dernier et le produit final de la réaction est alors le nitrilesulfonate de sodium

$$Az \vdots (SO^2ONa)^3.$$

Tous ces sels et leurs acides étant formés par élimination d'eau ont tendance à se décomposer à nouveau par fixation d'eau, mais avec cette différence que, lors de cette décomposition, le groupe hydroxyle se fixe sur l'atome de soufre et l'atome d'hydrogène se soude à l'azote. C'est

(1) Conférence faite à l'Assemblée générale de l'Association des chimistes allemands tenue à Heidelberg, le 28 mai 1904 et *Zeits. angew. chem.*, **1904**, p. 1398).

(2) *Liebigs Ann.*, **241**, 161.

ainsi que le nitrilesulfonate de sodium $Az(SO^3Na)^3$ abandonné au contact de l'eau à la température ordinaire fixe H et OH et se transforme en imidosulfonate de sodium $HAz(SO^3Na)^2$ et bisulfate de sodium $HOSO^3Na$. Lorsque l'imidosulfonate est mis en présence de l'eau bouillante, une nouvelle molécule de bisulfate est mise en liberté et il y a formation d'amidosulfonate de sodium H^2AzSO^3Na.

Ce dernier, chauffé à 130° en présence d'acide chlorhydrique, fournit une nouvelle molécule de bisulfate et AzH^3 : l'ammoniaque.

L'hydroxylaminedisulfonate de sodium $HOAz(SO^3Na)^2$ se scinde exactement de la même manière. Mis en présence de l'eau froide, il se décompose spontanément en hydroxylaminemonosulfonate HO. AzH. SO^3Na et en bisulfate. Si l'on fait bouillir, il y a séparation d'une deuxième molécule de bisulfate et il reste de l'hydroxylamine. Ce corps peut être préparé industriellement et à bon marché par cette méthode.

Les sels de l'acide dihydroxylaminesulfonique $(HO)^2AzSO^3H$ que l'on peut évidemment considérer comme l'acide nitrososulfonique $OAzSO^3H$ se décomposent aisément en bisulfate et un corps intermédiaire hypothétique $(HO)^2AzH$ dihydroxylamine ou OAzH nitroxyle. Mais ce corps n'étant pas stable, 2 molécules se combinent avec élimination d'eau pour donner Az^2O protoxyde d'azote.

Si nous réunissons en un tableau synoptique les corps dont il vient d'être question, nous obtenons les différents termes successifs représentés comme il suit :

(1) OAzOH acide azoteux	(2) $OAzSO^3H$ acide nitrososulfonique	(3) HO. Az $(SO^3H)^2$ acide hydroxylamine disulfonique
(4) Az $(SO^3H)^3$ acide nitrilesulfonique	(5) OAzH nitroxyle	(6) HO. AzH. SO^3H acide hydroxylamine sulfonique
(7) HAz $(SO^3H)^3$ acide imido sulfonique	(8) $HOAzH^2$ hydroxylamine	(9) H^2AzSO^3H acide amido-sulfonique
	(10) H^3Az ammoniaque	

Les formules 1, 2, 3 et 4 représentent les produits de la réaction normale entre le nitrite et le bisulfite ; cette réaction est représentée par l'équation

$$NaAzO^2 + 3NaHSO^3 = Az(SO^3Na)^3 + NaOH + H^2O.$$

Cette réaction n'est jamais complète, car l'alcali libre formé s'oppose à ce qu'elle se poursuive. La réaction théorique ne peut être réalisée que si l'on fixe l'alcali formé par un acide faible, acide acétique ou acide carbonique.

Il existe encore d'autres circonstances qui s'opposent à ce que la réaction schématique 1 à 4 s'accomplisse jusqu'au bout. L'une d'elles ressort à première vue : c'est le manque de bisulfite ou, ce qui revient au même, l'excès de nitrite. Si l'on met en présence 1 molécule de nitrite et 2 de bisulfite et maintient la température très basse tout en fixant l'alcali mis en liberté, on peut arriver à réaliser quantitativement l'équation

$$NaAzO^2 + 2NaHSO^3 = HOAz(SO^3Na)^2 + NaOH.$$

La réaction a alors pour terme le produit 3.

La présence d'un acide est un autre obstacle à la réalisation de la réaction suivant les termes successifs 1, 2, 3, 4. La réaction acide ne s'oppose pas par elle-même à la condensation de l'acide sulfureux avec l'acide azoteux ; mais comme les termes 3 et 4 ne possèdent quelque stabilité que sous forme de leurs sels, les acides se décomposant presque instantanément en acide sulfurique et produits 6 ou 7 et 9, il s'ensuit que le terme 3 est décomposé avant que la réaction ait pu atteindre le produit 4 et la réaction est déviée de son cours normal pour donner les produits 6, 7 et ensuite 9.

L'acide sulfureux libre et l'acide azoteux, ce premier étant toujours supposé en excès, réagissent toujours suivant le schéma 1, 2, 3, 6, 7, 9 et le produit final, dont la présence a d'ailleurs été contrôlée, est l'acide amidosulfonique.

Si ces deux empêchements agissent simultanément, c'est-à dire si l'acide sulfureux et l'acide azoteux réagissent l'un sur l'autre de telle façon que ce dernier soit toujours en excès, la réaction s'arrête au terme 2, car l'acide sulfureux n'est pas en quantité suffisante pour pousser plus loin la sulfonation de l'acide nitrososulfonique. Ce dernier, ne possédant pas une stabilité suffisante, se décompose dans le même sens que les autres acides suivant la réaction

$$OAzSO^3H + H^2O = OAzH + H^2SO^4$$

en donnant du nitroxyle et de l'acide sulfurique.

Le nitroxyle réagit avec l'excès d'acide azoteux pour donner de l'eau et de l'oxyde d'azote

$$OAzH + HAzO^2 = H^2O + 2\,AzO.$$

Ceci est précisément le cas qui se présente lors de la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb. Dans les chambres de plomb, on met en présence de l'acide sulfureux, de l'acide azoteux en excès et l'eau nécessaire. On peut donc formuler l'hypothèse qu'il se passe dans ces chambres la même réaction qu'en solution aqueuse : l'acide sulfureux se combine d'abord avec l'acide azoteux pour donner de l'acide nitrososulfonique :

(1) $$OAzOH + H.\,SO^2.\,OH = OAz.\,SO^2.\,OH + H^2O.$$

Celui-ci se décompose en acide sulfurique et nitroxyle, lequel est oxydé aussitôt en bioxyde d'azote par une deuxième molécule d'acide azoteux. Si l'on ne considère que le résultat final, on peut dire que l'acide nitrososulfonique réagit directement avec l'acide azoteux pour donner du bioxyde d'azote et de l'acide sulfurique

(2) $$OAz.\,SO^2.\,OH + HO.\,AzO = HO.\,SO^2.\,OH + 2\,AzO.$$

Finalement, le bioxyde d'azote se transforme en acide azoteux sous l'action de l'oxygène toujours présent dans les chambres et de l'eau :

(3) $$2\,AzO + O + H^2O = 2\,HO.\,AzO.$$

Ces trois formules expliquent tout le processus qui s'effectue dans les chambres de plomb. Si l'on exprime les corps renfermés dans les deux premières équations à l'état anhydre et qu'on les totalise on a

$$Az^2O^3 + SO^2 = SO^3 + AzO.$$

ce qui n'est autre chose que la représentation de la théorie de Berzélius pour expliquer les réactions s'effectuant dans les chambres de plomb : l'acide sulfureux est oxydé à l'état d'acide sulfurique par l'acide azoteux et il se forme du bioxyde d'azote Ce dernier est, à son tour, oxydé par l'oxygène de l air et repasse à l'état d'acide azoteux, ce qui permet à la réaction de recommencer indéfiniment.

La seule modification que j'ai apportée à la théorie de Berzélius, autrefois généralement admise, c'est que j'ai donné aux équations qui la représentent une forme représentant les réactions qui s'accomplissent effectivement entre l'acide azoteux et l'acide sulfureux. Car on ne doit jamais l'oublier : l'équation de Berzélius

$$Az^2O^3 + SO^2 = SO^3 + 2\,AzO.$$

n'existe que sur le papier. En réalité, les deux corps n'agissent nullement l'un sur l'autre ; la réaction ne commence que lorsque l'eau entre en jeu.

Telles étaient, il y a sept ans, mes hypothèses sur les réactions s'accomplissant dans les chambres de plomb. Je dis mes hypothèses, car tout ce qui vient d'être exposé ne peut être rigoureusement démontré. En réalité, il est bien prouvé que l'acide azoteux et l'acide sulfureux, qu'ils soient libres ou sous forme de leurs sels, réagissent toujours l'un sur l'autre avec formation de produits de condensation dont la décomposition seule fournit des dérivés de l'azote, tels que l'ammoniaque, l'hydroxylamine et le bioxyde d'azote. L'apparition de ces produits donne l'*impression* que l'acide azoteux a été réduit par l'acide sulfureux. Il était démontré, en outre, qu'en présence d'une quantité suffisante d'acide sulfureux, l'acide nitrilesulfonique $Az(SO^3H)^3$ et ses produits de décomposition apparaissent en dernière ligne et, de plus, que, si la réaction ne va pas aussi bien, il se forme l'acide hydroxylaminedisulfonique $HOAz(SO^3H)^2$ et ses dérivés.

Mais on n'avait pu démontrer, de façon rigoureuse, que la réaction s'effectue d'abord entre *une* molécule d'acide azotique et *une* molécule d'acide sulfureux et que son premier produit est l'acide dihydroxylamine ou, ce qui revient au même, l'acide nitrososulfonique $OAzSO^2OH$. Car cette dernière substance, très facilement décomposable, ne peut être isolée ni telle que, ni sous forme de ses sels. Deux sels seuls peuvent être isolés lesquels doivent être considérés d'après leurs propriétés comme des sels basiques de l'acide dihydroxylaminesulfonique par le fait que, traités par un acide, ils fournissent du bioxyde d'azote. Le premier de ces sels est le sulfazidate de potassium K^2AzHSO^5 découvert depuis longtemps par Frémy et que j'écris d'après ma façon de voir

$$\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!AzSO^2K.$$

L'autre sel, beaucoup plus facile à préparer, est le sulfazotate de potassium $K^3Az^2HS^2O^9$, également obtenu par Frémy, que je formule

$$\begin{matrix} KSO^3 - & Az & - O - & Az & - SO^3K. \\ & | & & | & \\ & O & & O & \\ & K & & H & \end{matrix}$$

le supposant formé par la condensation d'une molécule de sulfazidate de potassium

$$\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix} \Big\rangle AzSO^3$$

et d'une molécule de dihydroxylaminesulfonate de potassium

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \Big\rangle AzSO^3K$$

avec perte d'eau.

Le sulfazotate s'obtient aisément en ajoutant peu à peu une solution concentrée de bisulfite de potassium à une solution concentrée et refroidie d'azotite de potassium.

Ces deux sels, dissous dans une petite quantité d'eau et additionnés d'acide chlorhydrique, fournissent du protoxyde d'azote. Si on leur ajoute une solution de nitrite de sodium dans l'acide acétique, c'est-à-dire une solution d'acide azoteux incapable de dégager du bioxyde d'azote par elle-même, ils fournissent du bioxyde d'azote. Cette observation me semble présenter une grande importance pour la théorie du procédé des chambres de plomb. D'autant plus que le protoxyde d'azote déjà formé n'est nullement altéré par l'acide azoteux ; c'est un gaz analogue à l'azote par son indifférence chimique. Par contre comme le démontre cette expérience, le protoxyde d'azote à l'état naissant peut être transformé en bioxyde d'azote par l'action de l'acide azoteux, c'est-à-dire en un corps éminemment utile aux réactions à accomplir dans les chambres.

Il ressort de ce qui précède qu'une substance qui, abandonnée à elle-même, se décomposerait en protoxyde d'azote sans valeur et acide sulfurique fournit du bioxyde d'azote très précieux et de l'acide sulfurique lorsque sa décomposition s'effectue en présence de l'acide azoteux.

Ceci était à nouveau prouvé ; mais ce qui n'avait pu être démontré autrefois, c'était mon hypothèse admettant que l'acide nitrososulfonique était une substance de ce genre. Comme il a été dit, ce corps ne pouvait être obtenu ni à l'état libre ni sous forme de ses sels. Seuls, les deux sels supposés être, en raison de leurs réactions, des dérivés basiques de l'acide nitrososulfonique, avaient pu être obtenus à l'état pur et c'est grâce à eux seuls que l'on avait réussi à établir les propriétés du protoxyde d'azote naissant.

Depuis la publication de ces recherches, en 1887, divers expérimentateurs ont contrôlé mes résultats et les ont partiellement étendus. Un chimiste anglais fixé au Japon, Divers [1], s'est occupé spécialement des dérivés en question avec toute une série de collaborateurs.

Ce chercheur a préparé un grand nombre de sels nouveaux des divers acides sulfoniques ; ses résultats concordent sur la plupart des points avec les miens. Mais sur quelques autres, les résultats expérimentaux et ses vues diffèrent des miens et je dois en parler ici brièvement.

Avant tout, Divers affirme qu'il n'y a aucune réaction entre les nitrites et les sulfites neutres. La présence d'un bisulfite serait nécessaire pour qu'une réaction s'effectue et toute réaction cesserait dès que celui-ci est transformé en sulfite neutre par l'action de l'alcali mis en liberté. Ceci est exact ou inexact, suivant le point de vue auquel on se place.

Il est exact, comme je l'ai indiqué et démontré le premier, que la marche de la condensation de l'acide sulfureux avec l'acide azoteux est entravée par l'alcalinité de la liqueur. Cet empêchement est tel, que le premier produit de la réaction, le sulfazotate de potassium déjà nommé, se retransforme en azotite et sulfite de potassium sous l'influence de la potasse caustique concentrée. Comme il se forme toujours un peu d'alcali libre lors de la réaction entre les nitrites et les bisulfites, et que cette réaction peut, pour cette raison, s'arrêter à la première, à la deuxième ou seulement à la troisième phase, on doit toujours, si l'on veut arriver à sa fin, ajouter une quantité d'acide libre correspondant à la quantité d'alcali qui peut se former.

Si l'on néglige cette précaution et que l'on refroidisse la solution, l'alcali formé se combine au bisulfite non entré en réaction pour donner du sulfite neutre. Comme ce dernier agit à peine à froid sur le nitrite, la fin de la réaction est atteinte au moment où tout le bisulfite est transformé en monosulfite et où la liqueur primitivement acide puisque c'était un mélange de bisulfite et d'azotite, est devenue neutre. Il est nécessaire de préciser : neutre à la phénolphtaléine ; car le tournesol vire en un point intermédiaire entre le bisulfite et le monosulfite. Le sulfite dit neutre est déjà alcalin au tournesol.

Ceci est exactement ce que dit Divers et si l'on fait agir le nitrite sur un excès pas trop considérable de bisulfite, en ayant soin de bien refroidir, il est bien exact que 3 molécules de bisulfite entrent en réaction mais 2 d'entre elles seulement se condensent avec le nitrite, la troisième est employée à neutraliser l'alcali formé :

$$NaAzO^2 + 3\,NaHSO^2 = HOAz\,(SO^3Na)^2 + Na^2SO^3 + H^2O$$

A la place de la troisième molécule de bisulfite qui n'agit que comme acide, on peut employer

(1) *Journal of the College of Science*, Imperial University Tokio (Japon), vol. VI, VII, IX, XI, XIII.

tel autre acide convenable. L'acide acétique répond parfaitement à ce but. Tout ceci concorde exactement avec les données de Divers et celui-ci se méprend lorsqu'il suppose que j'ai jamais contredit ces faits et cette manière de voir.

Divers se trompe encore lorsqu'il pense que le monosulfite ne peut agir sur le nitrite et qu'il ne peut jamais se former de l'alcali libre dans ces conditions. Une expérience très simple prouve le contraire.

Dans un tube à essai, on introduit quelques centimètres cubes d'une solution quintuple normale de nitrite de sodium (350 grammes de nitrite ordinaire amenés à 1 litre) et l'on ajoute une goutte de phénolphtaléine. La solution se colore faiblement en rose, car le nitrite commercial renferme généralement une trace d'alcali ; on fait disparaître cette coloration en ajoutant une goutte d'acide chlorhydrique N/10.

Dans un second tube à essai, on dissout quelques grammes de sulfite de soude ordinaire cristallisé dans 10 centimètres cubes d'eau et ayant également une goutte de phénolphtaléine Il se forme une forte coloration rouge, car le sulfite contient presque toujours un peu de carbonate.

On ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique N/10 jusqu'à ce qu'il ne subsiste plus qu'une faible coloration rose caractéristique du sulfite neutre. On mélange alors ces deux dissolutions ensemble ; elles deviennent incolores et restent dans cet état aussi longtemps qu'on les laisse à la température ordinaire. Dès que l'on chauffe le liquide, il devient rouge foncé. Il serait cependant prématuré d'en conclure qu'il s'est formé de l'alcali libre, car un essai du sulfite neutre, chauffé sans addition de nitrite se colore également en rouge. Les solutions exactement neutres de sulfite de sodium possèdent, en effet, la curieuse propriété de ne pas être colorées par la phénolphtaléine à très basse température tandis qu'elle sont colorées en rose faible à la température ordinaire et en rouge foncé à l'ébullition. Mais si l'on refroidit cette solution rouge, elle se décolore de nouveau, tandis que le mélange de nitrite et de sulfite ne se décolore pas si on le refroidit après l'avoir chauffé. On ne peut donc mettre en doute qu il s'est effectué une réaction dans ce cas et qu'il y a eu formation d'une certaine quantité, bien que faible, d'alcali libre.

La formation d'alcali libre peut être montrée d'une façon plus claire encore. Dans un bécherglas de 1 litre et demi de capacité, on introduit 100 centimètres cubes de solution de nitrite de sodium quintuple normale que l'on colore en rouge par addition de quelques gouttes de phénolphtaléine. On ajoute d'abord 100 centimètres cubes de solution quintuple normale de bisulfite de sodium (contenant 520 grammes de $NaHSO^3$ par litre) (1) et agite le tout. La coloration rose disparaît instantanément, le liquide s'échauffe à 50-60°, température que l'on constate au moyen d'un thermomètre. On a employé, à ce moment, 1 molécule de bisulfite pour 1 molécule de nitrite, mais ce serait une erreur de croire qu'il s'est effectué une réaction dans le sens de :

$$NaAzO^2 + NaHSO^3 = OAzSO^3Na + NaOH$$

La plus grande partie du nitrite est restée inaltérée et la réaction s'est étendue à plusieurs molécules de bisulfite, n'étant pas modérée par le refroidissement. Il s'est formé simultanément de l'acide hydroxylamine disulfonique et du nitrosulfonate de sodium.

Au bout d'une minute environ, la température ayant atteint son maximum, on ajoute de nouveau 100 centimètres cubes de solution de bisulfite. La température s'élève de nouveau et cette fois jusqu'à 75-80° ; lorsqu'elle a atteint son maximum le liquide s'est coloré peu à peu en rose, rouge et finalement rouge foncé. Une troisième fois on ajoute 100 centimètres cubes de bisulfite ; la température s'élève peu à peu jusqu'à 100°, et le liquide se met à bouillir vivement si les pertes de chaleur par rayonnement ne sont pas trop élevées. On remarque de nouveau que le liquide prend peu à peu une intense coloration rouge. Cette coloration reste permanente par refroidissement, elle ne provient donc pas du sulfite neutre, mais bien de l'alcali libre. La solution contient à ce moment du nitrilo-sulfonate de sodium $Az(SO^3Na)^3$ sel extrêmement soluble En lui ajoutant un litre de solution de chlorure de calcium saturée à froid, elle se prend instantanément en masse cristalline constituée par de fines aiguilles de nitrilo-sulfonate de calcium, sel difficilement soluble.

Si l'on répète cette expérience avec 100 centimètres cubes de nitrite 5N et seulement 200 centimètres cubes de bisulfite 5N le liquide n'arrive pas tout à fait à l'ébullition. Mais la réaction s'effectue dans le même sens. Il se forme presque exclusivement le sel de l'acide nitrile sulfonique, on ne trouve presque pas d'hydroxylaminedisulfonique ; une petite quantité de nitrite reste inattaquée et la quantité de soude libre formée est telle qu'on peut la titrer par l'acide chlorhydrique normal après refroidissement du liquide. Ce titrage indique qu'environ 10 % du monosulfite de sodium formé dans la réaction

$$NaAzO^2 + 4\,NaHSO^3 = Az\,(SO^3Na)^3 + Na^2SO^3 + 1\,H^2O$$

(1) L'essai réussit encore mieux lorsque l'on emploie 130 centimètres cubes de nitrite au lieu de 100 centimètres cubes. Comme dissolution de bisulfite, on peut employer le produit commercial à 35-36° Bé ($d = 1{,}32$) qui est assez exactement quintuple normal.

ont réagi ultérieurement sur le nitrite pour donner de l'alcali libre suivant l'équation

$$NaAzO^2 + 3\,Na^2SO^3 + 2\,H^2O = Az\,(SO^3Na)^3 + 4\,NaOH$$

Il est donc hors de doute que le sulfite neutre réagit sur le nitrite, mais cette réaction n'a lieu qu'à température élevée, et elle n'est jamais que partielle, l'alcali libre formé l'empêchant de se poursuivre.

Nous abondonnerons donc cette question et passerons à l'examen d'une autre critique de Divers. Cette critique ne s'adresse d'ailleurs pas à moi, mais à Claus qui m'a précédé dans l'étude de ces réactions. Claus (et non moi-même comme le pense Divers) a émis autrefois l'opinion que l'acide hydroxylamine monosulfonique

$$\left.\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}\right\rangle AzSO^2H$$

corps qui est scindé par les acides en acide sulfurique et hydroxylamine comme nous l'avons déjà vu, subissait une décomposition analogue lorsqu'on le traitait à froid par un excès d'alcali. Notons que Claus n'avait pas connaissance du mode de décomposition de ce corps par les acides.

Partant des données de Claus, j'ai recommandé de préparer économiquement les dérivés hydroxylaminés des aldéhydes et des cétones (aldoximes et cétoximes), produits très employés en chimie organique, en partant de l'hydroxylamine disulfonate de potassium. Ce sel, facile à préparer, est acidulé, ce qui le transforme en acide monosulfonique, puis on lui ajoute un alcali et un aldéhyde ou une cétone. J'avais admis comme démontré par Claus que le dérivé monosulfoné se scindait en hydroxylamine libre et acide sulfurique et que cette première entrait aussitôt en réaction.

En fait, on obtient facilement l'acétoxime en partant de l'acétone ; de même en partant du benzaldéhyde, on peut obtenir économiquement par cette voie la benzaldoxime, laquelle réduite par le zinc et la potasse donne la benzylamine. La décomposition par un alcali a donc bien lieu dans ces cas, comme le pensait Claus ; mais elle ne s'effectue pas de même lorsqu'il n'y a ni aldéhyde ni cétone en présence, fait qui m'était resté inconnu. Divers a démontré avec certitude (et je me suis convaincu moi-même de l'exactitude de ses assertions), que l'acide hydroxylamine monosulfonique traité à froid ou à une température inférieure à 50° par la potasse concentrée ne se dédouble pas en hydroxylamine et acide sulfurique, mais en oxyhydroxylamine et acide sulfureux. Nous retrouvons ici un parallélisme complet entre les acides organiques sulfonés et l'acide hydroxylamine sulfonique : l'acide benzolsulfonique décomposé par un acide fournit du benzol et de l'acide sulfurique mais traité par un alcali, de l'oxybenzol (phénol) et de l'acide sulfureux. De même l'acide hydroxylamine sulfonique au contact des acides donne de l'hydroxylamine et de l'acide sulfurique, tandis que décomposé par un alcali il fournit de l'oxyhydroxylamine et de l'acide sulfureux. L'oxyhydroxylamine elle-même

$$\left.\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right\rangle AzH$$

n'est pas obtenue par cette décomposition, mais on obtient en abondante quantité un produit résultant de sa déshydratation et de sa condensation : l'acide hypoazoteux, lequel possède selon toute vraisemblance la constitution

$$HO - Az = Az - OH$$

Divers a découvert effectivement dans cette réaction le meilleur mode de préparation de ce corps très intéressant.

Sur ce point nous devons donc donner raison à Divers, et nous arrivons à la troisième et dernière question sur laquelle son opinion diffère de celle que j'ai émise autrefois. Cette question présente un intérêt tout particulier dans le cas présent, car suivant la réponse qu'on lui donne, ma théorie sur le procédé des chambres de plomb se trouve ou confirmée, ou infirmée.

Divers prétend notamment que le premier produit de la réaction du nitrite sur le bisulfite est l'acide hydroxylamine disulfonique. D'après lui, dès le début de la réaction, *deux* molécules de bisulfite réagissent sur *une* molécule de nitrite ; le premier terme de cette réaction admis par moi, l'acide nitrososulfonique n'existe nullement, les sels choisis par moi pour démontrer son existence, le sulfazotate et le sulfazidate de potassium ne seraient autre chose que des sels doubles de l'hydroxylamine disulfonate de potassium neutre ou basique avec le nitrite de potassium.

En fait, la formule du sulfazotate de potassium

$$\begin{matrix} KSO^3 - & Az & - O - & Az & - SO^3K \\ & | & & | & \\ & O & & O & \\ & K & & K & \end{matrix}$$

peut aussi s'écrire

$$HOAz(SO^3K)^2 + KAzO^2$$

et celle du sulfazidate

$$\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix} \rangle AzSO^3K$$

donne une fois doublée $KOAz(SO^3K)^2 + KAzO^2 + H^2O$

Les propriétés de ces sels peuvent aussi s'expliquer sans peine d'après cette manière de les formuler : par l'action d'un acide ils dégagent du protoxyde d'azote, mais si on les considère comme des sels doubles, l'action d'un acide doit mettre en liberté de l'acide azoteux et de l'hydroxylamine, et Victor Meyer a démontré depuis de longues années que ces deux corps réagissant l'un sur l'autre fournissent du protoxyde d'azote.

Les propriétés de ces sels ne permettent donc de tirer aucune conclusion contraire à la façon de voir de Divers ; un fait important vient même à son appui. Divers a préparé ces deux sels en partant de leurs constituants, et j'ai moi-même répété cette expérience avec le même succès, tout au moins en ce qui concerne le sulfazotate de potassium. Le sulfazotate de potassium s'obtient en faisant cristalliser une solution renfermant à la fois de l'hydroxylamine disulfonate de potassium et du nitrite de potassium. Son caractère de sel double ne peut donc plus être mis en doute, et il doit en être de même pour le sulfazidate de potassium. Les sels basiques de l'acide dihydroxylamine sulfonique doivent donc être rayés de la littérature chimique, et Divers a parfaitement raison à son point de vue lorsqu'il dit : Etant donné que les premiers produits tangibles de la réaction du nitrite sur le bisulfite sont des sels doubles de l'acide hydroxylamine disulfonique, on doit admettre que la réaction s'effectue aussitôt entre un molécule de nitrite et deux molécules de bisulfite et que tous les produits intermédiaires de l'ordre de l'acide dihydroxylamine sulfonique n'existent pas.

S'il en était réellement ainsi, je devrais abandonner ma théorie du procédé des chambres de plomb, car sans ces degrés intermédiaires elle s'écroule tout entière. Heureusement, la conclusion de Divers va trop loin ; le produit de la réaction d'*une* molécule de nitrite et d'*une* molécule de bisulfite existe, bien qu'il soit très instable, et que l'on n'ait encore pu parvenir à l'obtenir à l'état solide.

La preuve de son existence s'établit comme il suit. Si Divers a raison et si la réaction s'effectue dès le début et constamment suivant l'équation

$$NaAzO^2 + 3\,NaHSO^3 = HOAz(SO^3Na)^2 + Na^2SO^3$$

l'acidité d'un mélange froid de nitrite et de bisulfite doit diminuer de plus en plus à mesure que la réaction progresse. Admettons que nous ayons pris 10 centimètres cubes de solution normale de nitrite mélangée avec 30 centimètres cubes de solution normale de bisulfite ; ce mélange exige au début, avant qu'aucune réaction se soit effectuée, 30 centimètres cubes de soude normale pour être amené à neutralisation. On emploie la phénolphtaléine comme indicateur, laquelle est insensible vis-à-vis de Na^2SO^3 et décèle aussitôt tout excès de soude employé en plus de ce qui est nécessaire pour neutraliser le bisulfite. Au contraire, lorsque la réaction est parvenue à son terme, la quantité de soude nécessaire sera nulle. Le temps pendant lequel la réaction progresse peut être facilement établi en titrant l'acide sulfureux présent à chaque moment au moyen de l'iode. Au début, les 40 centimètres cubes du mélange nitrite et bisulfite consomment 60 centimètres cubes d'iode normal et la fin, lorsqu'une molécule de monosulfite reste seule libre, ils n'en absorbent plus que 20 centimètres cubes. Dans le même temps pendant lequel la quantité d'iode absorbée varie de 60 à 20, celle de soude neutralisée varie de 30 à 0.

Si l'on prend une solution de nitrite et une de bisulfite assez diluées pour que la réaction mette plusieurs heures à arriver à son terme, on peut effectuer toute une série de titrages de l'acidité et de l'acide sulfureux. Si la réaction s'effectue exactement comme l'admet Divers, ces différents titrages doivent fournir des résultats se présentant comme il suit :

c. c. NaOH	cc. I	c. c. NaOH	c. c. I
30	60	12	36
27	56	9	32
24	52	6	28
21	48	3	24
18	44	0	20
15	40		

Admettons maintenant que la réaction s'effectue, comme je l'ai toujours prétendu, entre une molécule de nitrite et une molécule de bisulfite suivant l'équation

$$NaAzO^2 + NaHSO^3 = \begin{matrix} NaO \\ OH \end{matrix} \rangle AzSO^3Na$$

Il n'est tout au moins pas impossible que ce premier et hypothétique produit de la réaction, sel acide de sodium de l'acide dihydroxylamine sulfonique, soit neutre vis-à-vis de la phénolphtaléine en raison de l'accumulation de radicaux électro-négatifs qu'il contient.

Dans ce cas, la série de titrages effectués comme précédemment doit montrer deux phases différentes dans le cours de la réaction ; dans la première, correspondant à l'équation ci-dessus, on ne doit pas constater autre chose que la disparition d'une molécule de bisulfite sans qu'il y ait formation d'alcali ; on doit donc avoir le tableau suivant :

c. c. NaOH	c. c. I	c. c. NaOH	c. c. I
30	60	24	48
28	56	22	44
26	52	20	40

Le commencement de la réaction suivant l'équation

$$\begin{matrix} NaO \\ OH \end{matrix}\Big\rangle AzSO^3Na + 2\,NaHSO^3 = HOAz(SO^2Na)^2 + Na^2SO^3 + H^2O$$

sera caractérisé par le fait que la série de titrages se poursuivra comme suit :

c. c. NaOH	c. c. I	c. c. NaOH	c. c. I
20	48	8	28
18	38	6	26
16	36	4	24
14	24	2	22
12	32	0	10
10	30		

L'état final est naturellement le même que si la réaction s'était effectuée suivant la théorie de Divers, mais les chiffres du milieu de la série diffèrent nettement. Si la réaction se passe comme l'admet Divers, il existe un point intermédiaire où la consommation de 15 centimètres cubes de NaOH correspond à celle de 40 centimètres cubes d'iode ; si elle a lieu en deux phases discontinues comme je le prétends, en ce point intermédiaire l'emploi de 20 centimètres cubes de NaOH correspond à celui de 40 centimètres cubes d'iode.

Le contrôle titrimétrique de la réaction se produit entre le nitrite et le bisulfite jusqu'au moment de la formation de l'hydroxylamine disulfonate de sodium ; il permet donc de s'assurer si la réaction s'effectue en *une* ou en *deux* phases. Dans le premier cas, il y aurait condensation immédiate d'*une* molécule de nitrite avec *deux* molécules de bisulfite ; dans le deuxième cas, il y aurait combinaison d'*une* molécule de nitrite avec *une* molécule de bisulfite pour donner un corps intermédiaire, à la vérité très instable.

L'expérience a établi que la réaction s'effectue dans ce deuxième sens et en deux phases successives.

Les difficultés que présente un tel contrôle titrimétrique sont considérables, et il a fallu beaucoup de travail pour mener ce travail à bonne fin. On s'aperçut tout de suite que la réaction est très rapide au début, qu'elle se ralentit peu à peu pour ne se terminer qu'avec une extrême lenteur. Si l'on prend une concentration telle que la fin de la réaction survienne au bout de quelques heures, comme c'est le cas avec les solutions normales de nitrite et de bisulfite, la première moitié de la réaction s'effectue en quelques minutes, et il est impossible de la suivre titrimétriquement. Au contraire, si l'on opère avec des solutions assez diluées (1/30 normales) pour que le début puisse être suivi facilement, la fin de la réaction ne peut être atteinte. D'ailleurs, on ne peut attendre plus d'une ou deux heures pour contrôler la réaction principale, car au bout de ce temps celle-ci se complique d une quantité de réactions secondaires, telles que dédoublement de l'acide hydroxylamine disulfonique en acides monosulfonique et sulfurique. Ces réactions secondaires prennent un tel développement qu'au bout de quelque temps il n'est plus possible de suivre la réaction principale.

Il ne nous reste donc qu'une ressource, c'est de commencer l'étude de la réaction avec des solutions très diluées, par exemple un mélange de 1 litre de nitrite 1/32 N avec 3 litres de bisulfite 1/32 N. Au bout de quelques heures, lorsque la réaction se ralentit trop, on continue avec des mélanges de concentration double 1/16 N, 1/8 N, 1/4 N, 1/2 N, jusqu'à ce que l'on arrive à opérer finalement avec des solutions normales. Les différentes séries de résultats sont placées les unes à la suite des autres, et donnent un tableau fidèle de la marche de la réaction.

Le dosage de l'acide sulfureux dans ces solutions contenant toujours de l'acide azoteux donna lieu à beaucoup de difficultés au début. On sait d'abord que l'acide sulfureux ne peut être exactement titré par l'iode qu'à la condition de laisser couler l'acide sulfureux dans la liqueur d'iode et non l'inverse ; ce principe est déjà par lui-même une source de complications dans le cas présent, mais il en existe d'autres. Tandis que le nitrite et le bisulfite ne réagissent que très lente-

ment l'un sur l'autre lorsqu'ils sont très dilués (solutions centièmes normales) l'acide sulfureux et l'acide azoteux *libres* se combinent très rapidement dans ces conditions.

Or, le titrage de l'acide sulfureux par l'iode donne lieu à la formation d'acide iodhydrique, la liqueur devient acide et il n'est pas douteux qu'une partie des acides sulfureux et azoteux ne soit mise en liberté. Si ces deux acides ont le temps de se combiner, une certaine quantité d'acide sulfureux échappe au dosage et l'on trouve trop peu de cet acide. En outre, il est connu que l'acide azoteux oxyde l'acide iodhydrique. Cette oxydation peut aussi avoir lieu pendant la titration, il se forme ainsi de l'iode qui agit avec une très grande rapidité sur l'acide sulfureux quelle que soit la dilution de la solution. Nous trouvons ici une nouvelle cause d'erreur qui tend à faire trouver trop faible la quantité d'acide sulfureux présent, car il est évident qu'on emploiera d'autant moins d'iode qu'il s'en formera plus par réaction secondaire pendant le titrage.

Pour établir comment il est possible d'éviter ces causes d'erreur, on fit un grand nombre d'essais avec des solutions contenant des quantités connues de nitrite et de sulfite neutre de soude, lesquels n'agissent pas à froid l'un sur l'autre comme on l'a déjà vu. Le résultat de ces essais a été que l'on peut doser exactement l'acide sulfureux dans les mélanges en question ne contenant pas par conséquent une trop grande proportion de nitrite si l'on a soin :

1° d'opérer avec une rapidité telle que le titrage soit achevé au bout de 5 secondes au plus ;

2° de laisser couler le mélange de nitrite et de bisulfite *dans* la solution d'iode ;

3° cette solution d'iode étant diluée de telle façon qu'elle renferme au plus 10 centimètres cubes d'iode dixième normal par litre.

Pour remplir ces différentes conditions, il est nécessaire de savoir approximativement au préalable la quantité d'iode qui sera nécessaire pour le titrage. Un volume très légèrement inférieur à cette quantité est amené à la dilution convenable (1 litre d'eau colorée en bleu clair par l'amidon et l'iode pour 10 centimètres cubes d'iode 1/10 N).

Dans cette liqueur diluée on laisse rapidement couler le mélange de nitrite et de sulfite et termine promptement le titrage avec quelques gouttes de solution d'iode. Si l'on décolore ultérieurement la liqueur bleue par une goutte d'hyposulfite 1/10 N, on a un moyen très simple d'observer l'influence des réactions secondaires dont il vient d'être parlé ; au bout de 10 secondes l'iode mis en liberté par l'action de l'acide azoteux sur l'acide iodhydrique a lentement coloré à nouveau le liquide en bleu. Au bout d'une minute cette coloration est si intense qu'il faut une quantité notable d'acide sulfureux pour la faire disparaître. Le titrage tout entier aurait été faussé de cette même quantité s'il avait exigé une minute pour être terminée.

Après avoir établi et éliminé toutes les causes d'erreur possibles, les expériences furent commencées en mélangeant à la température ordinaire 10 centimètres cubes de solution normale de nitrite, et 30 centimètres cubes de solution normale de bisulfite, ces deux solutions ayant été préalablement diluées de 32 volumes d'eau. On préleva aussitôt 50 centimètres cubes du mélange que l'on titra immédiatement par la soude 1/10 N en présence de phénolphtaléine. On doit faire observer que la neutralisation n'est atteinte que lorsque la liqueur est fortement colorée en rouge ; un mélange d'une grande quantité de sulfite neutre avec un peu de bisulfite est caractérisé par une faible coloration rose. Aussitôt après cette détermination acidimétrique, on procéda sur la même liqueur au dosage de l'acide sulfureux en observant les multiples précautions déjà décrites. Au bout de 3 minutes on préleva de nouveau 50 centimètres cubes, et les soumit aux mêmes dosages, et ainsi de suite pendant une heure.

Mais on ne tarda pas à remarquer qu'il y avait encore une cause d'erreur ayant pour résultat de diminuer la teneur réelle en acide sulfureux. Pour la trouver, on abandonne à nouveau l'addition de nitrite et l'on put se convaincre qu'il n'était pas exact de doser l'acide sulfureux après avoir neutralisé le bisulfite par la soude. En effet, pendant cette neutralisation, une notable proportion de l'acide sulfureux est oxydé en acide sulfurique au contact de l'oxygène de l'air. Des essais très précis montrèrent que le bisulfite est, dans un temps donné, beaucoup moins oxydé que le sulfite neutre par un volume déterminé d'air. L'examen détaillé des conclusions que l'on peut tirer de cette observation sur l'oxydation de l'acide sulfureux et la fabrication catalytique de l'anhydride sulfurique nous entraînerait beaucoup trop loin de notre sujet. De cette remarque, nous tirerons simplement la conclusion que l'on ne doit jamais titrer successivement une même prise d'essai par la soude et par l'iode ; on doit, au contraire, opérer toujours avec deux échantillons différents du mélange de bisulfite et de nitrite, échantillons qui doivent naturellement être prélevés et titrés en même temps.

Les titrages effectués en observant ces multiples précautions permirent de constater qu'en fait, la réaction ne s'effectue pas d'une manière régulière et continue comme ce serait le cas si conformément à l'opinion de Divers chaque molécule de nitrite n'agissait aussitôt avec *deux* molécules de bisulfite. Bien au contraire, pendant les 10 premières minutes la réaction s'effectue de telle façon qu'il y a disparition de bisulfite sans qu'il y ait formation de sulfite neutre. Pendant que le nombre de centimètres cubes de soude employés s'abaisse de 30 à 20, celui de centimètres

cubes d'iode diminue de 60 à 40. Ainsi pendant la première moitié de la réaction pour chaque centimètre cube de soude employé en moins que précédemment, la quantité d'iode nécessaire diminue de 2 centimètres cubes. Ce fait confirme donc l'exactitude de ma supposition qu'*une* molécule de nitrite réagit au début avec *une* molécule de bisulfite et qu'il se forme une substance.

$$\begin{matrix} NaO \\ HO \end{matrix} \rangle AzSO^3Na$$

neutre à la phénolphtaléïne.

Pendant la deuxième période, la quantité de soude employée s'abaisse de 20 à 0 et celle d'iode de 40 à 20. Ces chiffres correspondent exactement à ce qui doit se passer lorsqu'une nouvelle molécule de bisulfite réagit sur le premier produit pour donner naissance à l'hydroxylamine disulfonate de sodium.

Donc il existe bien un composé de formule

$$\begin{matrix} HO \\ NaO \end{matrix} \rangle AzSO^3Na$$

provenant de la condensation d'une molécule de bisulfite avec une molécule de nitrite et celui-ci se comporte vis-à-vis de la phénolphtaléïne comme un sel neutre, Mais ce composé ne peut-être isolé car, sous l'influence d'une nouvelle molécule de bisulfite, il se transforme rapidement en sel de l'acide hydroxylamine disulfonique, deuxième stade beaucoup plus stable.

Mais objectera-t-on pourquoi opérer avec un mélange de nitrite et de bisulfite contenant ces sels dans le rapport de 1 à 3 pour démontrer l'existence d'un composé issu de la combinaison d'une molécule de nitrite avec une molécule de sulfite ? Pourquoi ne mettrait-on pas en présence une molécule de nitrite avec une molécule (ou moins même) de bisulfite ? On éviterait ainsi toute action ultérieure d'une deuxième molécule de bisulfite puisqu'on excluerait ainsi radicalement sa présence.

La réponse à ces questions est celle-ci : parce que dans ces circonstances, l'existence du produit primaire n'est pas décelable. Si l'on met en présence une molécule de nitrite et une molécule de bisulfite, les deux tiers exactement du nitrite restent inaltérés et le reste entre en réaction suivant l'équation plusieurs fois citée.

$$NaAzO^2 + 3\,NaHSO^3 = HOAz\,(SO^3Na)^2 + Na^2SO^3 + H^2O.$$

Même lorsque l'on opère avec un grand excès de nitrite dans lequel on laisse couler une petite quantité de bisulfite, la réaction décelable s'opère toujours suivant cette équation,

Ceci paraît paradoxal. On se dit : deux corps a et b qui se combinent dans les proportions $1\,a + 1\,b$ et $1\,a + 2\,b$ doivent donner tout au moins au début le composé $1\,a + 2\,b$ lorsqu'on le mélange dans la proportion $1\,a + 3\,b$; comment donneraient-ils le composé $1\,a + 1\,b$? Et comment donneraient-ils encore le composé $1\,a + 2\,b$ si on les mélange dans la proportion $1\,a + 1\,b$? Et si même l'on mélange $2\,a$, $3\,a$, $10\,a$ avec $1\,b$ pourquoi se formerait-il $1\,a + 2\,b$ si $1\,a + 1\,b$ est susceptible d'existence ?

Et cependant les observations expérimentales sont exactes et même faciles à expliquer. Le rapport dans lequel l'acide sulfureux et l'acide azoteux se combinent ensemble dépend fort peu de celui dans lequel ils existent dans le mélange, mais surtout l'acidité du milieu dans lequel s'effectue la condensation. Le produit primaire :

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \rangle AzSO^3Na$$

est d'autant moins stable et se combine d'autant plus facilement avec une deuxième molécule de bisulfite pour donner le corps secondaire $HOAz = (SO^3Na)^2$ qu'il lui est plus facile de se transformer en sel.

$$\begin{matrix} HO \\ NaO \end{matrix} \rangle AzSO^3Na.$$

Or, le mélange d'une molécule de nitrite et d'une molécule de bisulfite est presque neutre. Le premier produit

$$\begin{matrix} HO \\ NaO \end{matrix} \rangle AzSO^3Na$$

se forme, mais à l'instant même où il s'est formé il possède une plus grande affinité pour fixer une deuxième molécule de bisulfite que le nitrite lui-même ; et bien que ce dernier soit présent en grande quantité il n'entre pas en proportion correspondante dans l'action réciproque. Le mé-

lange d'une molécule de nitrite et de trois molécules de bisulfite est déjà plus acide ; le produit de la réaction de forme 1 $a + 1\ b$ reste par suite assez longtemps stable pour que sa présence puisse être décelée par titrage des dissolutions diluées ; mais au bout de quelques minutes, il se transforme à son tour en produit secondaire de forme 1 $a + 2\ b$. Cette transformation n'aurait-elle pas lieu, si l'on avait soin de maintenir constamment la réaction acide du milieu ? Et pourrait-on dans ces conditions trouver un point pour lequel le produit primaire posséderait assez de stabilité et de résistance à l'action du gaz sulfureux pour la réaction d'arrêt de préférence à sa formation ?

Cette question peut être facilement résolue par l'expérience et la réponse est : l'acide sulfureux et l'acide azoteux libres se combinent presqu'exclusivement dans le rapport 1 à 1 pour donner l'acide dihydroxylamine sulfonique

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!AzSO^3Na$$

ou ce qui revient au même l'acide nitrosulfonique $OAzSO^3H$. Les deuxième et troisième termes de la réaction $HOAz\,(SO^3H)^2$ et $Az\,(SO^3H)^3$ ne se forment qu'en présence d'un très grand excès d'acide sulfureux.

Pour réaliser cette démonstration expérimentale on emploie une solution centième normale d'acide azoteux obtenue en dissolvant dans 1 litre d'eau 10 centimètres cubes de liqueur normale de $NaAzO^2$ et 20 centimètres cubes d'H^2SO^4 normal. Cette solution contient deux fois plus d'acide sulfurique qu'il n'est théoriquement nécessaire pour mettre $HAzO^2$ en liberté, ou ce qui revient au même elle est en même temps une solution centième normale d'acide sulfurique. C'est à dessein, que j'ai choisi cet excès d'acide, car dans une telle liqueur la réaction de l'acide azoteux sur l'iodure de potassium amidonné est plus rapide et plus nette que dans les liqueurs qui ne renferment pas d'acide sulfurique. D'ailleurs les résultats sont les mêmes que l'excès d'acide soit un peu plus ou un peu moins grand ou même qu'on néglige de l'introduire.

Cette solution 1/100 c. normal d'acide azoteux est stable pendant des heures à la température ordinaire. Elle se laisse très exactement titrer par le permanganate ou la posasse et la phénolphtaléïne. On obtient les résultats théoriques, que le titrage soit effectué aussitôt ou seulement après quelques heures. Nous la distinguerons brièvement par la suite sous le nom de liqueur d'acide azoteux.

L'acide sulfureux est employé sous forme d'une solution dixième normale renfermant 3,2 gr. de SO^2 par litre. On la conserve dans un flacon décrit antérieurement (1). Si cette liqueur d'acide sulfureux doit être mélangée dans le rapport 1 SO^2 : 1 AzO^2H avec celle d'acide azoteux, il suffira de mélanger 20 centimètres cubes de la première avec 100 centimètres cubes de cette dernière.

Comme réactif de l'acide azoteux, on emploie une solution d'iodure de potassium amidonné renfermant 1,66 gr. d'iodure de potassium et 20 grammes d'amidon soluble (Merck) par litre. Le poids moléculaire de l'iodure de potassium étant 166 cette solution est donc centième normale.

Dans une fiole conique à 150 centimètres cubes, on introduit 120 centimètres cubes de liqueur d'acide azoteux puis avec la pipette 20 centimètres cubes de liqueur d'acide sulfureux ; la fiole est bouchée puis vivement agitée quelques secondes. On ajoute alors une grande quantité 20 centimètres cubes environ de liqueur d'iodure amidonné et au bout de quelques secondes la liqueur se colore en bleu foncé. Elle contient donc visiblement un excès d'acide azoteux.

Dans une autre fiole de 100 centimètres cubes on introduit 80 centimètres cubes de liqueur d'acide azoteux et de nouveau 20 centimètres cubes de liqueur d'acide sulfureux. Après agitation, on ajoute 2 centimètres cubes d'iodure, mais la couleur bleue n'apparaît pas, même si l'on attend longtemps. On peut même au moyen d'une burette, ajouter plusieurs centimètres cubes de liqueur bleue d'iode dixième normale avant que la coloration bleue finisse par apparaître. Nous avons donc ici trop peu d'acide azoteux et à la fin de la réaction il reste encore de l'acide sulfureux libre.

Donc 80 centimètres cubes d'acide azoteux sont insuffisants et 120 centimètres cubes sont en excès. On recommence une nouvelle fois l'expérience avec 100 centimètres cubes d'acide azoteux et 20 centimètres cubes d'acide sulfureux, dans une fiole de 125 centimètres cubes. Après addition de 2 centimètres cubes d'iodure amidonné, la liqueur reste incolore mais il suffit de quelques gouttes d'iode 1/10 N pour la colorer en bleu intense. Cet essai nous montre exactement, le rapport dans lequel les deux corps agissent l'un sur l'autre : *une* molécule d'acide azoteux sur *une* molécule d'acide sulfureux.

La première question qui se pose est alors : que contient le liquide provenant de cette réaction ? La réaction s'est-elle véritablement effectuée suivant l'équation.

(1) $$O.\ AzOH + SO^2 = O.\ Az - SO^2OH$$

---

(1) *Zeits. angew Chem.*, **1904**, p. 584.

Avons-nous devant les yeux une solution d'acide nitrososulfonique? Ou bien l'acide azoteux n'a-t-il pas agi que comme oxydant dans le sens de l'équation :

(2) $$Az^2O^3 + 2\,SO^2 = Az^2O + 3\,SO^3.$$

Pour répondre à ces questions, nous avons examiné qualitativement le produit de cette réaction obtenu au moyen d'une liqueur d'acide azoteux ne renfermant pas d'acide sulfurique. Dans ce but cette dernière a été préparée en remplaçant les 20 centimètres cubes d'acide sulfurique normal qui entraient dans sa composition par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal. La réaction fut donc répétée avec 100 centimètres cubes de cette nouvelle solution centième normale d'acide azoteux et 20 centimètres cubes d'acide sulfureux 1/10 N. Après quelques secondes d'agitation aucun de ces deux acides ne pouvant plus être décelé on ajouta du chlorure de baryum. Il se forma instantanément un fort précipité de sulfate de baryum. L'acide sulfurique est donc présent. Mais *tout* l'acide sulfureux a-t-il été transformé en acide sulfurique?

Si cette transformation a été complète, la liqueur doit neutraliser 20 centimètres cubes de soude dixième normale. Effectivement on trouve tout près de 20 centimètres cubes généralement 19,5-19,7 c c. à NaOH 1/10 N. Mais ce résultat est parfaitement conciliable avec la formation d'acide nitrososulfonique, car nous avons déjà vu que le sel

$$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>AzSO^3H$$

se comporte comme un acide vi-à-vis de la phénolphtaléïne et que seul le sel

$$\begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix}\!\!>AzSO^3Na$$

est neutre.

Puisqu'il en est ainsi, l'acide nitrososulfonique doit fixer deux molécules de NaOH avant d'avoir une réaction neutre.

$$2\,NaOH + OAz.\,SO^3H = \begin{matrix}HO\\NaO\end{matrix}\!\!>AzSO^3Na + H^2O.$$

La précipitation quantitative du liquide provenant de la réaction à l'aide du chlorure de baryum, fournit la quantité théorique de sulfate de baryum. Ceci n'a rien de surprenant, car on sait que l'on doit chauffer à l'ébullition pour effectuer la précipitation et il est bien évident que l'acide nitrososulfonique est complètement détruit dans ces conditions. Par suite, je modifiai la méthode de dosage de Wolf Müller en opérant à froid la précipitation de l'acide sulfurique par la benzidine (1). Mais le résultat fût le même ; quoique l'on fasse, la solution se comporte comme une solution d'acide sulfurique.

Comme il n'est nullement inconcevable que l'acide nitrososulfonique se décompose au moment de la neutralisation par titrage ou de la précipitation par la benzidine et cela même à froid, on fit un nouvel essai qui promettait les plus heureux résultats. Le mélange provenant de la réaction de 100 centimètres cubes de liqueur d'acide azoteux et 20 centimètres cubes d'acide sulfureux et ne contenant aucun excès de ces deux corps fut à nouveau additionné de 20 centimètres cubes de liqueur d'acide sulfureux. Si l'acide nitrososulfonique était présent, on pouvait s'attendre à ce qu'il se condensât avec une nouvelle molécule d'acide sulfureux pour donner l'acide hydroxylamine disulfonique $HOAz\,(SO^3H)^2$. Mais rien de cela ne fut observé ; les 20 centimètres cubes d'acide sulfureux ajoutés furent complètement retrouvés par titrage, avec l'iode 1/10 N.

Après tout cela, il ne restait plus qu'à abandonner l'hypothèse de la formation intermédiaire d'acide nitrososulfonique suivant l'équation 1 et à conclure à l'oxydation directe suivant l'équation 2) si une heureuse modification de cette dernière expérience n'avait finalement conduit sur la bonne voie. Admettant que la décomposition de l'acide nitrososulfonique soit tellement rapide que la deuxième molécule d'acide sulfureux rajoutée arrive trop tard pour le trouver encore, on mélangea directement et en une seule fois 100 centimètres cubes de liqueur d'acide azoteux avec 40 centimètres cubes de liqueur d'acide sulfureux. Le titrage par l'iode ne permit plus alors de retrouver les 20 centimètres cubes d'acide sulfureux qui auraient dû rester en excès si l'on se trouvait en présence d'une oxydation simple : on n'en retrouva plus que 15 centimètres cubes. En mélangeant 100 centimètres cubes d'acide azoteux, avec 100 centimètres cubes d'acide sulfureux, c'est-à-dire dans le rapport moléculaire 1 AzO^2H à 5 SO^2, on ne retrouva plus que 60 centimètres cubes d'acide sulfureux. Deux molécules d'acide sulfureux étaient donc entrées en réaction suivant l'équation.

$$HO.\,AzO + 2\,SO^2 + H^2O = HO.\,Az\,(SO^3H)^2.$$

---

(1) *Zeits. angew. Chem.*, **1903**, p. 617 et 818.

En augmentant encore l'excès d'acide sulfureux dans le rapport 1 AzO^2H à 20 SO^2 (100 centimètres cubes AzO^2H pour 400 centimètres cubes SO^2) la réaction parcourt successivement les trois phases, sous la pression de ce grand excès de gaz sulfureux ; 17 molécules sur 20 furent seulement retrouvées, la réaction finale étant atteinte :

$$HOAzO + 3\,SO^2 + H^2O = Az\,(SO^3H)^3.$$

La marche de la réaction était donc expliquée. Ces produits plus avancés de la réaction n'auraient pu se former si l'acide nitrososulfonique ne s'était formé comme premier terme. Seulement, celui-ci ne peut-être isolé,car il se décompose presque instantanément. S'il trouve un excès d'acide sulfureux au moment même de sa formation, il réagit avec celui-ci et laisse ainsi les traces de son existence momentanée.

Mais ces phénomènes doivent être l'occasion d'autres observations. L'acide azoteux qui se combine presque instantanément et quantitativement avec une première molécule d'acide sulfureux n'en fixe une deuxième et une troisième que sous l'influence d'un grand excès d'acide sulfureux. Contrairement à ce qui se passe dans l'action du nitrite sur le sulfite où le passage de la première phase à la seconde est très facile, la réaction entre les acides libres possède une tendance très marquée à s'arrêter à la première phase.

Nous trouvons ici l'explication du fait que contrairement à la logique apparente, les chambres de plomb doivent être conduites de telle façon que les gaz renferment toujours un excès d'acide sulfureux. Il est vrai que dans ces conditions une partie de l'acide azoteux est transformée en produit de décomposition de la troisième phase, l'ammoniaque dont j'ai décidé autrefois la présence (1). Mais si l'on procédait autrement tout l'acide azoteux serait instantanément perdu.

Nous venons de voir que la condensation de l'acide azoteux et de l'acide sulfureux fournit d'abord de l'acide nitrososulfonique $OAzSO^3H$ lequel se décompose aussitôt en présence de l'eau. La question qui se pose maintenant est celle-ci : quels sont les produits de cette décomposition ? L'un de ces produits, l'acide sulfurique, nous est connu et nous savons qu'il se forme en quantité théorique. Mais qui devient le résidu azoté ? L'acide nitrososulfonique se décompose-t-il avec fixation d'eau comme l'on pourrait s'y attendre et suivant l'équation :

$$O : Az\ SO^2.\ OH + H^2O = O : Az.\ H + HO.\ SO^2.\ OH.$$

Ou bien ce reste O : Az-H est-il instable et se transforme-t-il aussitôt en protoxyde d'azote Az^2O par perte d'eau ? Ou bien encore se forme-t-il dans ces conditions l'acide hypoazoteux bien connu HO. Az : Az. OH ?

Nous répondrons d'abord à la dernière de ces questions.

On peut établir avec certitude qu'il ne se forme pas d'acide hypoazoteux dans ces conditions. Cet acide forme un sel d'argent jaune caractéristique, soluble dans les acides minéraux, insoluble dans l'acide acétique. Ce sel se précipite très facilement des liqueurs renfermant réellement de l'acide hypoazoteux et je n'ai jamais pu l'obtenir en partant des produits de la réaction de l'acide sulfureux sur l'acide azoteux. D'ailleurs, nous avons déjà vu que ces liqueurs n'exigent pour leur neutralisation que la quantité théorique de soude correspondant à l'acide sulfurique provenant de la décomposition de l'acide nitrososulfonique. Le produit de décomposition azoté ne consomme donc pas de soude pour sa neutralisation. Or, si l'acide nitrososulfonique s'était décomposé suivant la réaction,

$$2\,OAzSO^3H + 2\,H^2O = HOAz = AzOH + 2\,H^2SO^4$$

l'acide hypoazoteux aurait lui même fixé une molécule de soude avant que l'on ait pu obtenir une réaction neutre à la phénolphtaléine.

Donc l'acide hypoazoteux ne se forme pas.

La formation de protoxyde d'azote concorderait avec toutes les réactions observées. Effectivement, il se dégage du protoxyde d'azote lorsque l'on opère avec des solutions quelque peu concentrées et qu'on les chauffe légèrement. Mais si l'on a soin de les refroidir on n'observe aucun dégagement gazeux et l'on peut facilement s'assurer que ce fait n'est pas dû à ce que le protoxyde d'azote reste dissous. Un mélange de 100 centimètres cubes de liqueur d acide azoteux et 20 centimètres cubes d'acide sulfureux ne contenant plus aucun de ces deux gaz absorbe d'importantes quantités de permanganate avant de de se colorer en rouge permanent. Si l'on opère aussitôt après que le mélange a été effectué, on peut ajouter jusqu à 16 centimètres cubes de permanganate dixième normal. Au bout de quelques minutes, la liqueur n'en absorbe plus que 10 centimètres cubes et après quelques heures 2 ou 3 centimètres cubes seulement.

Or, je me suis bien assuré que, le protoxyde d'azote est parfaitement indifférent vis-à-vis du permanganate.

La solution contient donc un autre dérivé de l'azote qui possède une certaine activité chimique

(1) *Liebigs Ann.*, **241**, 248, et **248**, 130.

mais qui la perd dans le courant de quelques heures en se décomposant en protoxyde d'azote et eau. Et ce dérivé de l azote ne peut être que le corps O : Az. H. Je lui avais d abord donné le nom d'*hydrostickoxyd* mais Angeli ([1]) qui s'occupe également de son étude l'a nommé depuis *nitroxyle*, dénomination que je lui conserverai par la suite.

D'après ce qui précède, on peut indiquer avec quelque certitude les propriétés du nitroxyle. C'est une substance neutre, très instable, qui se décompose même en solution aqueuse, tout au moins en présence d'un peu d'acide sulfurique nécessairement présent dans ce cas ; sa décomposition fournit du protoxyde d'azote et de l'eau. Le permanganate l'oxyde en solution acide. Mais cette oxydation ne conduit nullement à l'obtention facile d'acide azotique, car dans le cas actuel, on aurait dû employer 40 centimètres cubes de $KMnO^4$ 1/10 N au lieu de 16 centimètres cubes. Cette circonstance ne doit pas paraître surprenante si l'on songe que l'hydroxylamine elle-même ne peut être oxydée aisément par le permanganate à l'état d'acide azotique ([2]). Même en opérant à 100°, la quantité de permanganate qu'elle absorbe ne correspond qu'à la formation de bioxyde d'azote. Pendant l'oxydation de l'hydroxylamine le nitroxyle apparaît comme produit intermédiaire comme nous allons le voir par la suite.

En solution aqueuse et froide, le nitroxyle résiste plusieurs jours à la décomposition complète ; les solutions en question réduisent encore une petite quantité de permanganate. Une ébullition de 5 minutes le détruit complètement. J'ai indiqué antérieurement ([3]) une méthode de dosage de l'hydroxylamine qui est encore la seule qui fournisse des résultats précis d'après ce qui est parvenu à ma connaissance jusqu'ici. Cette méthode consiste à faire bouillir pendant 5 minutes 0,1 gr. d'hydroxylamine (chlorhydrate) avec 20 centimètres cubes d'une solution saturée de sulfate double de fer et d'ammoniaque (alun de fer) rendue légèrement acide par l'acide sulfurique. On refroidit puis titre le sulfate ferreux formé au moyen du permanganate. La quantité de permanganate employée est exactement celle qui est nécessaire pour oxyder l'hydroxylamine à l'état de protoxyde d'azote. L'expérience a appris qu'une ébullition de 5 minutes est nécessaire pour réaliser l'oxydation complète, mais la raison en était toujours resté obscure. Ce n'est que maintenant que j'ai pu comprendre que l'oxydation de l'hydroxylamine par le sulfate ferrique donnait du nitroxyle ; si l'on ne fait pas bouillir 5 minutes, celui-ci ne se décompose pas complètement en protoxyde d'azote et eau et absorbe lui-même une certaine quantité de permanganate. Les résultats d'analyse sont effectivement trop élevés lorsque l'on abrège le temps d'ébullition.

Mais il ne convient pas ici de s'appesantir sur les diverses méthodes d'oxydation de l'hydroxylamine en nitroxyle. Je veux encore vous entretenir d'une méthode de réduction qui se rattache étroitement à notre procédé de transformation de l'acide azoteux en nitroxyle avec l'intermédiaire de l'acide nitrososulfonique. Le chlorure stanneux réduit aisément l'acide azoteux en nitroxyle. Cette réduction est si facile que l'on pourrait songer à employer la solution chlorhydrique de chlorure stanneux pour le dosage des nitrites si la méthode au permanganate n'était déjà parfaitement satisfaisante et si une circonstance particulière ne rendait difficile l'observation de la fin de la réaction. Le nitroxyle formé au début du titrage agit sur l'acide azoteux non réduit en formant du bioxyde d azote, lequel s'oxyde de nouveau à l'état d'acide azoteux au contact de l'air et est cause que l'on obtient des résultats un peu trop forts.

Au moyen d'une solution 1/10 N de chlorure stanneux, correspondant volume pour volume à une solution 1/10 N d'iode, on peut reproduire exactement la même expérience qu'avec l'acide sulfureux (la solution de chlorure stanneux s'obtient en dissolvant 500 grammes de chlorure cristallisé dans 500 grammes d'acide chlorhydrique fort et diluant avec 70 volumes d eau). Dans une fiole conique, on agite 120 centimètres cubes de liqueur d'acide azoteux avec 20 centimètres cubes de solution de chlorure stanneux ; l'iodure de potassium amidonné montre qu'il y a excès d'acide azoteux, le liquide devient bleu foncé. Un autre essai avec 80 centimètres cubes d'acide azoteux et 20 centimètres cubes de chlorure stanneux absorbe de l'iode 1/10 N, ce qui montre bien qu'il renferme un excès de chlorure stanneux.

Finalement, si l'on mélange 100 centimètres cubes et 20 centimètres cubes de solutions exactement titrées, on peut s'assurer que la liqueur ne renferme après réaction ni acide azoteux, ni chlorure stanneux. La réaction s'effectue donc suivant l'équation :

$$HO.AzO + SnCl^2 + 2\,HCl = SnCl^4 + HAzO + H^2O$$

Le chlorure stanneux présente sur l'acide sulfureux l'avantage que la même réaction s'effectue, même lorsque les solutions ne sont pas acides. On peut alors employer le nitrite de sodium d'une part et le liquide laiteux que l'on obtient en dissolvant dans l'eau, sans addition d'acide, le chlorure stanneux de l autre. On peut alors employer les deux constituants en solution très concentrée, de manière à ce que le volume de liquide soit tout à fait incapable de retenir dissous le

(1) *Berliner Berichte*, **1904**, p. 2390.
(2) *Liebigs Ann.*, **241**, p. 188.
(3) *Liebigs Ann.*, **241**, p. 190.

protoxyde d'azote qui pourrait se former. Malgré cela, il ne se dégage aucun gaz si l'on a soin de bien refroidir ce qui prouve bien qu'il ne se forme pas de protoxyde d'azote mais seulement du nitroxyle. Ce n'est qu'en chauffant le mélange que l'on constate un vif dégagement de protoxyde d'azote.

Cette réaction est très intéressante car il se forme presque exclusivement du protoxyde d'azote, même si l'on emploie un grand excès de nitrite. On peut opérer en faisant tomber goutte à goutte le chlorure stanneux dans la solution très chaude de nitrite, on obtient ainsi un dégagement régulier de protoxyde d'azote assez pur. Le bioxyde n'existe en proportion importante que si l'on emploie une solution acide de chlorure stanneux ; il est visible que dans ce cas, il provient de l'action secondaire du nitroxyle sur l'acide azoteux.

Nous venons de voir que l'acide nitrososulfonique ne se décompose pas directement en protoxyde d'azote et acide sulfurique. Il est bien évident que s il en était ainsi, on ne pourrait s'appuyer sur sa présence pour expliquer les réactions qui s'effectuent dans les chambres de plomb car l'azote se trouvant sous forme de protoxyde serait à jamais perdu pour l'oxydation.

Il y a donc formation de nitroxyle et nous parvenons ici à la question la plus importante : l'acide azoteux est-il réellement capable de transformer le nitroxyle (ou l'acide nitrososulfonique) en bioxyde d'azote ou en tout autre corps azoté susceptible d'utilisation dans les chambres de plomb ? Et d'abord, comment se comporte le nitroxyle vis-à-vis de l'acide azoteux ?

Si l'on veut étudier l'action de ces deux corps l'un sur l'autre, on doit se rappeler que le nitroxyle n'est nullement un corps stable ; il est donc convenable de le mettre en contact avec l'acide azoteux au moment même de sa formation. Cette condition est facile à remplir au moyen de nos liqueurs 1/100 N d'acide azoteux et 1/10 N d'acide sulfureux ou de chlorure stanneux.

Dans 100 centimètres cubes de liqueur d'acide azoteux nous ferons donc tomber goutte à goutte, à l'aide d'une burette, le chlorure stanneux. Chaque goutte de réducteur forme une petite quantité de nitroxyle qui reste en contact avec le grand excès d'acide azoteux. Il se forme réellement comme je le supposais du bioxyde d'azote, mais celui-ci ne reste pas à cet état, il s'oxyde au contact de l oxygène dissous dans le liquide pour reformer de l'acide azoteux. Ce dernier peut entrer à nouveau en réaction ; il redonne à nouveau du nitroxyle et ensuite du bioxyde d'azote et si l'oxygène dissous dans la liqueur devient insuffisant pour son oxydation, il suffit d'agiter la solution pendant le titrage pour qu'il y ait dissolution d'une nouvelle quantité d'air. En un mot, si mes hypothèses sont exactes, il doit y avoir régénération de l'acide azoteux, laquelle a pour conséquence l'emploi de plus de 20 centimètres cubes de chlorure stanneux lors du titrage.

Nous passons à la démonstration expérimentale et introduisons dans une fiole d'Erlenmeyer 100 centimètres cubes de liqueur d'acide azoteux et 2 centimètres cubes d'iodure de potassium amidonné. La solution se colore aussitôt en bleu foncé ; on y laisse couler goutte à goutte et en agitant la solution 1/10 N de chlorure stanneux. On remarque d'abord que quelques gouttes suffisent à décolorer complètement la liqueur. En attendant un instant, la liqueur se colore de nouveau en bleu pour être à nouveau décolorée par une goutte de chlorure. En réglant convenablement l'écoulement du chlorure, on peut arriver à trouver un point pour lequel la coloration bleue reparaît dans l'intervalle de temps qui sépare la chute de deux gouttes successives. Ceci prouve que la réduction de l'iodure d'amidon s'effectue beaucoup plus rapidement que sa réoxydation par l'acide azoteux, et en outre, que la réaction du chlorure stanneux sur l'acide azoteux est une réaction relativement lente.

Chaque goutte de chlorure stanneux qui tombe décolore d'abord l'iodure d'amidon et ce qu'il en reste agit sur l'acide azoteux ; une fois que tout le chlorure stanneux est employé, l'acide azoteux reforme l'iodure d'amidon.

Volhard [1] a observé ce même phénomène, il y a 25 ans, lorsque l'acide sulfureux agit sur l'acide azoteux. Son explication est différente, nous y reviendrons par la suite.

Nous voyons que le titrage progresse très lentement. L'écoulement du chlorure stanneux doit être de plus en plus ralenti à mesure que l'acide azoteux disparaît, afin que la coloration bleue ait le temps de reparaître entre les chutes de deux gouttes de chlorure. Nous interromprons cette expérience qui retiendrait trop longtemps votre attention et cela d'autant plus qu'elle ne fournit nullement le résultat que l'on en attendait. Il est vrai que l'on emploie 22 centimètres cubes environ de chlorure stanneux au lieu de 20 centimètres cubes et qu'il semble y avoir une certaine action du nitroxyle sur l'acide azoteux et par suite une très partielle régénération de l'acide azoteux. Mais cette régénération n'est nullement comparable avec celle qui s'effectue dans les chambres de plomb où une molécule d'acide azoteux agit peut-être cent fois sur l'acide sulfureux d'avant d'être transformée en produits inactifs.

Cependant, j'aurai pu rendre cet essai beaucoup plus concluant en employant 10 centimètres cubes ou plus d'iodure amidonné au lieu des 2 centimètres cubes seulement introduits comme

---

(1) *Liebigs Ann.*, **198**, 334.

indicateur. Dans ces conditions, la coloration bleue reparaît beaucoup plus rapidement et la consommation de chlorure stanneux s'élève à 25 centimètres cubes et même davantage. Mais je dois dire que je vous induirais en erreur, si je vous laissais supposer que ce résultat permet de conclure en faveur de ma théorie. Car, dans ce cas, l'acide iodhydrique agit sur l'acide azoteux de telle façon que HI et HO,AzO donnent finalement H^2O,AzO et I. Le bioxyde d'azote s'oxyde rapidement à l'état d'acide azoteux et l'iode libre est retransformé en acide iodhydrique par titrage avec le chlorure stanneux ; le cycle de réactions peut donc indéfiniment recommencer. L'iode agit ici exactement comme un catalyseur ; grâce à sa présence l'oxydation très lente du chlorure stanneux est considérablement accélérée. Cette explication est également celle de Volhard ; la preuve de son exactitude est fournie par l'observation que la coloration bleue commence toujours à se manifester à la surface supérieure du liquide en contact avec l'oxygène de l'air et qu'elle se propage peu à peu dans les couches inférieures. Il en est tout autrement lorsque l'on n'emploie que 2 centimètres cubes d'iodure de potassium amidonné comme indicateur. La coloration bleue apparaît alors d'un seul coup dans toute la masse du liquide, l'explication a en déjà été donnée plus haut. L'action catalytique de l'iode est sans importance, quand le liquide n'en renferme qu'une aussi petite quantité.

Ainsi l'action de l'acide azoteux sur le nitroxyle est nulle ou sensiblement nulle en solution aqueuse. Mais dans les chambres de plomb, nous avons comme dissolvant de l'acide sulfurique assez concentré et non de l'eau. Ne serait il pas possible de déceler une action de l'acide azoteux sur le nitroxyle en présence de grandes quantités d'acide sulfurique ?

Répétons l'essai précédent en ajoutant encore 10 centimètres cubes d'acide sulfurique 10 N à 100 centimètres cubes de liqueur d'acide azoteux et de nouveau 2 centimètres cubes d'iodure amidonné. Le titrage peut alors s'effectuer beaucoup plus rapidement que tout à l'heure. L'expérience montre que plus il y a d'acide libre en présence et plus vite l'acide azoteux colore en bleu l'iodure amidonné. Mais le résultat final ne diffère guère du précédent ; on emploie environ 25 centimètres cubes de chlorure stanneux au lieu de 20 centimètres cubes pour atteindre la réaction finale.

Nous voyons donc que l'acide azoteux n'agit pas notablement sur le nitroxyle formé par le chlorure stanneux, même en présence d'une assez grande quantité d'acide sulfurique. Ce que nous savons nous permet même de prévoir ce qui se passera si nous remplaçons le chlorure stanneux par l'acide sulfureux : la réaction sera exactement la même, l'acide nitrososulfonique d'abord formé se décomposant presque instantanément en acide sulfurique et nitroxyle.

Pour faire cette expérience, prenons 100 centimètres cubes de liqueur d'acide azoteux colorée en bleu par 2 centimètres cubes d'iodure amidonné, puis titrons par l'acide sulfureux en agitant. La marche de la réaction est exactement la même que précédemment, avec cette seule différence que le précipité blanc d'acide stannique qui apparaissait dans la titration avec le chlorure stanneux ne se produit pas ici. Mais la réapparition de la coloration bleue est encore plus longue à se manifester que dans les essais précédents. La quantité d'acide sulfureux employée ne dépasse pas notablement 20 centimètres cubes comme tout à l'heure encore.

Tout se passe donc comme nous l'avions prévu. Mais il était bon de faire cet essai, car tout ne se passe pas toujours comme on l'avait prévu. C'est ainsi que l'essai fait avec le chlorure en présence d'acide sulfurique permettrait de conclure par avance à l'insuccès d'un essai fait dans les mêmes conditions avec l'acide sulfureux. Or, nous nous tromperions foncièrement en faisant cette supposition. L'essai fait avec 1 centimètre cube d'acide sulfurique 10 N fournit déjà un résultat tout différent : l'acide sulfureux peut être ajouté très rapidement, la liqueur redevient toujours bleue et on peut en très peu de temps en faire absorber 30 centimètres cubes au lieu de 20 centimètres cubes, c'est-à-dire une quantité notablement supérieure à la quantité calculée.

Si nous répétons cet essai avec 100 centimètres cubes d'acide azoteux 1/100 N, 10 centimètres cubes d'acide sulfurique et 2 centimètres cubes d'iodure amidonné, on observe un phénomène remarquable : la recoloration en bleu est tellement rapide qu'il faut faire écouler rapidement la solution d'acide sulfureux pour la faire disparaître On peut employer dans ces conditions plus de 50 centimètres cubes d'acide sulfureux sans que la couleur bleue ait disparue. C'est-à-dire qu'en un temps très court, une molécule d acide azoteux a transformé en acide sulfurique près de trois molécules d'acide sulfureux et cela sans que l'activité du dérivé azoté soit épuisée.

Nous avons véritablement ici une chambre de plomb dans un vase à réactif, une régénération tangible de l'acide azoteux. Il nous est maintenant facile de montrer que l'oxygène de l'air est nécessaire au succès de l'expérience. Si l'on agite fortement la solution d'acide azoteux de manière à ce qu'elle soit constamment aérée, on peut y introduire de grandes quantités d'acide sulfureux sans que la coloration bleue disparaisse. Si l'on n'agite pas on ne tarde pas à la décolorer et en abandonnant le liquide incolore à lui-même on voit qu'il se colore peu à peu en bleu en commençant par le haut.

Les résultats sont encore meilleurs en augmentant la quantité d'acide sulfurique, mais on atteint bientôt un point ou l'iodure amidonné ne se comporte plus comme un indicateur ; en pré-

sence d'acide sulfurique concentré, il ne se colore plus, en bleu par l'acide azoteux. L'expérience n'est plus commode à montrer à tout un auditoire, car il faut avoir recours à l'essai à la touche sur du papier à l'iodure de potassium amidonné. Finalement, on ne peut plus opérer avec des solutions aqueuses d'acide sulfureux qui dilueraient trop la liqueur; on doit dissoudre celui-ci dans l'acide sulfurique étendu ou mieux encore employer l'acide sulfureux gazeux. On ne saurait non plus opérer avec des concentrations voisines de celles que l'on rencontre dans les chambres de plomb, car l'acide azoteux est si peu soluble dans cet acide sulfurique que l'on ne peut plus guère faire d'expériences. Si l'on veut faire agir dans ces conditions les réactifs nécessaires : acide azoteux, acide sulfureux, eau et air, il faut les employer soit à l'état gazeux, soit à l'état de poussière liquide, c'est-à-dire exactement comme cela se fait dans les chambres de plomb.

Nous voyons ainsi nettement un passage très progressif de la réaction contrôlable analytiquement entre les acides azoteux et sulfureux très étendus, à la réaction entre acides concentrés tels qu'on les trouve dans les chambres de plomb en passant par les acides de concentration moyenne. Qu'y a-t-il de plus facile que d'admettre que c'est la même réaction chimique qui s'effectue dans les solutions diluées et dans les chambres de plomb ?

Cependant, nous ne connaissons nullement une partie essentielle de cette réaction. Nous ne savons pas encore comment il se fait que le nitroxyle obtenu par l'action du chlorure stanneux n'agit presque pas sur l'acide azoteux quelle que soit la quantité d'acide sulfurique présente. Nous ne savons pas non plus comment il se fait que le nitroxyle obtenu à l'aide de l'acide sulfureux n'agit pas en l'absence d'acide sulfurique, tandis qu'en présence de ce dernier acide il agit aisément sur l'acide azoteux et se transforme vraisemblablement en bioxyde d'azote.

Pour expliquer ces différences d'action, nous devons faire une supposition dont la preuve n'est pas encore fournie, mais qui est très vraisemblable. Nous devons admettre que l'acide sulfurique protège l'acide nitrososulfonique de la décomposition et que toute la différence entre le chlorure stanneux et l'acide sulfureux provient de ce que dans le premier cas c'est le nitroxyle, dans le deuxième cas l'acide nitrososulfonique qui agit sur l'acide azoteux. Le premier agit à peine, le deuxième a une action très nette.

La preuve irréfutable du fait que l'acide nitrososulfonique ne se décompose pas aussi facilement en présence d'une grande quantité d'acide sulfurique est assurément difficile à faire. Mais un fait analogue est facile à prouver : en présence de beaucoup d'acide chlorhydrique, l'acide nitrososulfonique possède la même stabilité. Pour le démontrer, je prends 10 centimètres cubes de solution normale de nitrite, 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal et 50 centimètres cubes de chlorure de baryum à 10 % et je dilue le tout à 1 litre et 100 centimètres cubes de cette solution centième normale d'acide azoteux, j'ajoute 20 centimètres cubes de liqueur d'acide sulfureux : il se précipite presque instantanément du sulfate de baryum.

Je répète cet essai en ajoutant au préalable 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré à la liqueur d'acide azoteux. Vous voyez que nous devons atteindre plusieurs secondes avant que la décomposition de l'acide nitrososulfonique d'abord formé se trahisse par la formation d'un précipité blanc de sulfate de baryum. Finalement, je prends 100 centimètres cubes de liqueur d'acide azoteux que je mélange avec 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et ajoute 20 centimètres cubes d'acide sulfureux. Il se passe plus d'une minute avant que le précipité blanc se forme. Et pour ne pas que vous puissiez attribuer le retard de cette formation au fait que l'acide chlorhydrique concentré retarde légèrement la précipitation du sulfate de baryum, je répète cet essai en ajoutant 10 centimètres cubes d'acide sulfurique 1/10 N après les 20 centimètres cubes d'acide sulfureux; le précipité apparaît au bout de quelques instants. Nous avons ici la preuve réelle qu'un corps ne précipitant pas le chlorure de baryum, résultant de l'action d'une molécule SO^2 sur une molécule AzO^2H, se forme en présence d'une grande quantité d'acide chlorhydrique et que ce corps est stable pendant 1 minute environ dans ces conditions. Ce corps c'est l'acide nitrososulfonique. D'après cela, n'est-il pas facile d'admettre que l'acide nitrososulfonique est également stable pendant quelque temps en présence de l'acide sulfurique ?

Nous arrivons ici au terme de l'étude de l'action de l'acide azoteux et de la théorie du procédé des chambres de plomb, théorie exactement semblable à celle que j'avançais il y a 17 ans. En premier lieu, il est démontré que l'acide sulfureux se combine avec l'acide azoteux pour donner l'acide nitrosulfonique :

(1) $$OAz.\,OH + SO^2 = OAz.\,SO^2.\,OH$$

En deuxième lieu, l'acide nitrosulfonique, lorsqu'il est préservé d'une décomposition prématurée par la présence de l'acide sulfurique, réagit avec l'acide azoteux pour donner du bioxyde d'azote :

(2) $$OAz.\,SO^2.\,OH + OAz.\,OH = 2\,AzO + HO.\,SO^2.\,OH$$

Ceci est au moins rendu très vraisemblable. Enfin le bioxyde d'azote d'oxyde au contact de l'air peut donner de l'acide azoteux :

(3) $$2\,AzO + O + H^2O = 2\,HO.\,AzO$$

Ceci est certain ; et la régénération de l'acide azoteux qui est la partie essentielle du procédé des chambres de plomb se trouve ainsi expliquée.

Cependant, je ne dois pas dissimuler que la réaction 2) présente encore une certaine incertitude.

Comme l'on voit, il ressort de cette équation une oxydation de l'acide nitrosulfonique en bioxyde d'azote et acide sulfurique par l'action de l'acide azoteux, lequel se trouve lui-même réduit à l'état de bioxyde d'azote.

Quelles que soient les réactions réelles, la dernière réaction subsiste, car lorsque l'acide azoteux oxyde une substance possédant le même degré d'oxydation que le protoxyde d'azote (et tel est l'acide nitrosulfonique) il ne peut naturellement se former qu'un produit d'oxydation intermédiaire entre ces deux termes et le seul que nous connaissions est le bioxyde d'azote. Mais il n'est pas nécessaire qu'il se forme également du bioxyde d'azote par l'oxydation du nitroxyle OAzH (ou ce qui revient au même lors de l'oxydation de son dérivé sulfoné, l'acide nitrososulfonique) On n'avait jamais eu l'occasion de mettre ces faits en doute autrefois, et il y a dix sept ans, lorsque j'établis cette théorie du procédé des chambres de plomb, j'admis que l'action de l'acide azoteux sur le nitroxyle était la plus simple possible, soit :

$$OAzH + OAzOH = 2\,AzO + H^2O$$

Mais depuis, les travaux de Bach [1]. Engler, Manchot et autres nous ont appris que les oxydations dépassent, en général, leur but final et qu'il se forme, très souvent au début des produits d'oxydation plus élevés, souvent instables, qui se décomposent rapidement par la suite et fournissent les degrés d'oxydation depuis longtemps connus.

Parmi les exemples bien connus, citons la combustion des métaux alcalins qui fournit des peroxydes peu stables et non les oxydes normaux. Le produit de la combustion de l'hydrogène, l'eau oxygénée est déjà moins stable et il paraît établi aujourd'hui que ce peroxyde, et non l'eau elle-même, constitue le premier produit de la combustion de l'hydrogène ; l'eau dont nous constatons la présence ne se forme que plus tard et aux dépens de H^2O^2. Il est d'ailleurs connu depuis longtemps qu'il se forme du peroxyde d'hydrogène dans la flamme de ce gaz, bien que l'on ne voyait autrefois qu'une réaction accessoire dans cette formation. Parmi les cas de formation d'un oxyde supérieur extrêmement instable, citons encore les oxydes supérieurs du fer tout récemment découverts par Manchot, dont la formation rappelle la réaction de l'eau oxygénée observée par Schönbein. Comme on le sait, l'eau oxygénée n'agit nullement sur l'iodure de potassium, on n'obtient aucune coloration bleue par addition d'amidon. Si l'on ajoute une petite quantité d'un sel ferreux (sulfate ferreux), il apparaît instantanément une forte coloration bleue. Ceci est l'expérience classique de Schönbein que lui-même et beaucoup d'autres, ont vainement cherché à expliquer. Aujourd'hui nous connaissons exactement la réaction qui a lieu. Le protoxyde de fer FeO se transforme en peroxyde Fe^2O^5, sous l'influence de l'eau oxygénée et ce nouvel oxyde possède la propriété d'oxyder l'acide iodhydrique et de mettre l'iode en liberté.

N'existerait-il pas un oxyde supérieur de l'azote qui se formerait comme premier produit de l'oxydation du nitroxyle par l'acide azoteux ?

Cette question a été également examinée et l'on peut y répondre par l'affirmative. Avant de montrer la voie qui a permis de la résoudre, nous devons d'abord faire une digression et étudier l'action de l'acide azoteux sur l'acide iodhydrique.

Lorsque l'on ajoute 5 centimètres cubes de solution 1/100 N d'iodure de potassium amidonné à 500 centimètres cubes de liqueur 1/100 N d'acide azoteux, le liquide se colore en bleu intense. Cette coloration était jusqu'ici attribuée à la formation d'iodure d'amidon. Si l'on procède différemment, on obtient un résultat tout à fait inattendu : à 500 centimètres cubes d'acide azoteux ajoutons 5 centimètres cubes d'iodure de potassium 1/100 N également mais sans amidon.

Le mélange devient jaune brun et au bout d'une ou deux minutes, on lui ajoute l'amidon qui lui manque sous forme de 5 centimètres cubes d'une solution à 2 $^0/_0$. A notre grand étonnement, il n'apparaît aucune coloration bleue ; l'acide iodhydrique n'est donc nullement transformé en iode par l'acide azoteux, comme on l'admettait jusqu'ici, mais en un produit différent. Ce produit n'est nullement de l'acide iodique, comme on pourrait le penser en tenant compte du grand excès d'acide azoteux. En effet, notre solution ne possède aucune des propriétés que montre une solution semblable à laquelle on aurait ajouté de l'acide iodique ; notamment, elle est colorée en

(1) Du rôle des peroxydes dans les phénomènes d'oxydation lente, *Moniteur Scientifique*, t. XI, l. 667, p. 479 (**1897**).

bleu par 1 ou 2 gouttes d'hyposulfite 1/10 N. Une plus grande quantité d'hyposulfite fait naturellement disparaître à nouveau la coloration bleue et, une fois qu'elle a disparu, elle ne reparaît que très lentement tandis que dans les mêmes conditions de concentration une solution fraîche d'iodure amidonné bleuit très rapidement. Nous voyons donc que l'opinion courante, d'après laquelle l'acide iodhydrique serait oxydé à l'état d'iode par l'acide azoteux n'est pas exacte dans certaines circonstances.

Dans le cas présent où 1 molécule d'iodure se trouve en présence de 100 molécules d'acide azoteux, il se forme non pas de l'iode, mais un dérivé iodé que l'hyposulfite réduit en une substance qui ne paraît pas encore être de l'iode. Car l'amidon bleui peut être décoloré et réduit par une plus grande quantité d'hyposulfite, mais non à l'état d'iodure de sodium et d amidon. S'il s'était formé de l'iodure de sodium, la coloration bleue aurait dû réapparaître très rapidement sous l'influence de la grande quantité d'acide azoteux.

Répétons maintenant l'expérience au moyen de 5 centimètres cubes d iodure de potassium *amidonné* ajoutés à 500 centimètres cubes de liqueur d'acide azoteux. Il apparaît une forte coloration bleue et l'on peut penser : dans ce cas, l'amidon présent à l'avance, protège l'iode d'une oxydation ultérieure ; nous avons réellement ici de l'iodure d'amidon. Ce raisonnement est en partie exact et en parti faux.

D'une part l'amidon protège bien l'iode d'une altération aussi accentuée que tout à l'heure ; mais l iode est cependant altéré : il est exactement aussi altéré qu'il l'aurait été si j'avais opéré sa réduction et la réapparition de la couleur bleue par l'addition d'une petite quantité d'hyposulfite, La coloration bleue ne provient pas de l iodure d'amidon lui-même, mais d'une substance que je désignerai sous le nom de nitroso-iodure d amidon, sans vouloir indiquer pour cela, préjuger que la coloration bleue est dûe au groupe OAzI où à l'iodure de nitrosyle qui n'est pas encore connu. J'ai bien cependant quelques raisons pour croire qu'il en est ainsi; mais la preuve n'en est pas encore faite. Il est cependant facile de montrer que nous sommes en présence de quelque chose de différent de l'iodure d'amidon. Je décolore la solution par addition de quelques gouttes d'hyposulfite 1/10 N ; nous voyons déjà que la décoloration s'effectue beaucoup plus lentement qu'avec l'iodure d'amidon ordinaire, lequel se décolore presque instantanément. Une fois que la décoloration est obtenue, la liqueur bleuit à nouveau au bout d'une minute environ.

La différence entre les deux iodures d'amidon est encore plus surprenante si l'on opère avec des plus grandes quantités d'acide azoteux. Prenons 100 centimètres cubes de liqueur d'acide azoteux ; ajoutons 1 centimètre cube d'acide sulfurique 10 N et 2 centimètres cubes d'iodure amidonné, le liquide devient bleu foncé. En ajoutant 4 gouttes d'hyposulfite 1/10 N, il se décolore peu à peu, mais avec une extrême lenteur, jusqu'à ce qu'il soit devenu tout à fait incolore. Et comme il reste près d'une demi-heure incolore, il m'est facile de prouver pendant ce temps qu'il ne contient pas du tout d'iodure de sodium, ce qui devrait être cependant le cas, s'il avait contenu préalablement de l'iodure d'amidon.

Transformons 2 centimètres cubes de notre solution d'iodure de potassium amidonné en iodure d'amidon véritable. Il suffit pour cela, d'y ajouter 4 gouttes d'HCl 1/10 N, puis 4 gouttes de permanganate 1/10 N. On obtient ainsi un liquide bleu épais que l'on transforme à nouveau en iodure amidonné par 3 ou 4 gouttes d'hyposulfite 1/10 N. Il se décolore complètement ; si on lui ajoute une petite quantité de la liqueur incolore provenant de l'essai précédent, il apparaît aussitôt une intense coloration bleue.

Donc la liqueur incolore de l'expérience précédente est capable de colorer rapidement en bleu une solution d'iodure amidonné, obtenue au moyen d'iodure d'amidon et d'hyposulfite Par ellemême, elle contient déjà le produit de la réduction d'un amidon bleu, par l'hyposulfite et, cependant, elle reste incolore pendant une demi-heure, si on l'abondonne à elle-même. Par suite, cet amidon bleu, formé par l'action de l'acide azoteux sur l'iodure amidonné, n'est nullement de l'iodure d'amidon. Nous le nommerons nitroso-iodure d'amidon.

La différence dans la manière de se comporter vis-à-vis de l'hyposulfite permet de distinguer très difficilement les deux iodures d'amidon et je ne me serais pas permis de parler de ces observations si je n'avais établi une différenciation beaucoup plus nette.

La nitroso-iodure d'amidon est soluble dans l'eau oxygénée et la solution est incolore tandis que l'iodure d'amidon fournit une solution bleue.

Prenons 100 centimètres cubes de la liqueur 1/10 N d'acide azoteux, ajoutons 2 centimètres cubes d'iodure amidonné, puis 10 centimètres cubes d eau oxygénée 1/10 N ; la solution bleue se décolore en quelques secondes ; nous avons ici du nitroso-iodure d'amidon.

Préparons de l'iodure d'amidon véritable au moyen de 2 centimètres cubes de la solution amidonné, 1 centimètre cube d'HCl 1/10 N et 4 gouttes de $KMnO^4$ 1/10 N. Diluons le tout avec 100 centimètres cubes d'eau et ajoutons alors 10 centimètres cubes d'eau oxygénée 1/10 N ; le liquide reste bleu. Nous avons ici de l'iodure d'amidon.

Nous pouvons aussi démontrer que l'iodure d'amidon peut être transformé en nitroso-iodure

par l'action de l'acide azoteux. Il suffit de répéter la dernière expérience en diluant avec 100 centimètres cubes de liqueur d acide azoteux, au lieu de la même quantité d eau. On doit attendre quelques secondes pour être assuré de la transformation ; si l'on ajoute alors 10 centimètres cubes d'eau oxygénée, la liqueur devient incolore. Ici encore nous avons du nitroso-iodure d'amidon.

L'eau oxygénée est donc un réactif qui nous permet de reconnaître en tout temps, si un amidon bleui est un nitroso-iodure et s'il a été formé par l'action de l'acide azoteux, ou bien si c'est un iodure et s'il est le résultat d une action différente. Grâce à ces données, nous pouvons maintenant démontrer qu'il existe un acide perazotique.

Cet acide se forme par l'oxydation de l'acide azoteux à l'aide de l'eau oxygénée ; il ne peut être obtenu de la même façon en partant de l'acide azotique.

Prenons sept vases à précipité, placés les uns à côté des autres. Dans les six premiers j'introduis 100 centimètres cubes de ma liqueur 1/100 N d'acide azoteux, dans le septième 100 centimètres cubes d'acide sulfurique 2/100 N. Le premier vase est laissé tel que ; dans le deuxième j'ajoute 10 centimètres cubes d'eau oxygénée 1/10 N (contenant 1,7 gr d'H^2O^2 par litre), dans le troisième 20 centimètres cubes, dans le quatrième 30 centimètres cubes, dans le cinquième 40 centimètres cubes, dans le sixième 50 centimètres cubes et dans le septième de nouveau 50 centimètres cubes. J'attends alors une minute, temps suffisant pour que l'oxydation ait lieu à la température ambiante (30°), puis j'introduis dans chaque verre 1 centimètre cube d'iodure amidonné. Les six premiers verres se colorent en bleu, le septième reste incolore. Mais les trois premiers sont décolorés par addition de 10 centimètres cubes d'H^2O^2 dans chacun, tandis que les trois suivants ne le sont pas.

Que démontre cette série d'expériences? Premièrement que les trois premiers verres renferment encore de l'acide azoteux, puisqu'il s'y forme du nitroso-iodure d'amidon. Deuxièmement, que les trois verres suivants contiennent un autre agent oxydant qui ne fournit pas de nitroso-iodure, mais de l'iodure d'amidon et qui n'est donc pas l'acide azotique. Enfin, que cet agent oxydant n'est pas non plus de l'eau oxygénée sans quoi le septième verre se serait égalemant coloré en bleu. Cet agent oxydant ne peut être qu'un dérivé de l'azote plus oxygéné que l'acide azoteux mais qui n'est pas l'acide azotique. Il doit aussi être plus oxygéné que l'acide azotique car dans le troisième verre les quantités de réactifs (100 centimètres cubes $HAzO^2$ 1/100 N et 20 centimètres cubes H^2O^2 1/10 N) correspondent à la réaction :

$$HAzO^2 + H^2O^2 = HAzO^3 + H^2O$$

Or, dans ce même verre cette réaction ne s'est pas effectuée ; s'il s'était formé de l'acide azotique, celui-ci n'aurait pas bleui l'iodure amidonné. Ce même verre ne contient plus d'eau oxygénée car le nitroso-iodure d'amidon aurait été dissous par elle. Et effectivement cette dissolution s'effectue si j'ajoute une petite quantité d'eau oxygéné. Le résultat est donc celui-ci, dans le verre n° 3 toute l'eau oxygénée a été employée pour former un nouveau composé et cependant il est resté de l'acide azoteux inaltéré Par suite, le nouveau composé exige plus d'oxygène que ne l'indique la proportion $AzO^2H + H^2O^2$; il contient donc plus d'oxygène que l'acide azotique et c'est un acide perazotique.

Il ressort encore autre chose de cette série d'expériences : le deuxième verre contient naturellement de l'acide perazotique et le troisième en renferme encore plus, malgré cela sa présence ne s'est nullement manifestée. Il est visible que l'iodure amidonné est plus facilement et plus complètement transformé en nitroso-iodure d'amidon par l'acide azoteux qu'il ne l'est en iodure par l'acide perazotique. Mais il est à remarquer que je n'ai employé qu'un centimètre cube d'iodure ; amidonné. Si je répète ces expériences avec 2 centimètres cubes d'iodure, le résultat est différent le contenu du deuxième verre n'est plus entièrement soluble dans l'eau oxygénée et le contenu du troisième n'est plus soluble du tout. Nous avons ainsi la preuve de l'existence de l'acide perazotique dans les premiers verres eux-mêmes.

Malheureusement, l'acide perazotique est un corps très instable et il n'est pas facile d'étudier ses propriétés et d'établir irréfutablement sa composition. Les solutions aqueuses étendues que nous venons de préparer sont complètement décomposées au bout de 25 minutes à 80° et au bout de 3/4 d'heure à une température plus basse Voici la même série de sept verres, préparée il y a 25 minutes, dans les mêmes conditions que celle que nous venons d'examiner. Si j'ajoute 1 centimètre cube d'iodure amidonné dans chacun d'eux, les deux premiers seuls se colorent en bleu et la coloration disparaît par l'addition d'eau oxygénée. Les autres restent incolores. L'acide azoteux est donc resté tandis que l'acide perazotique a disparu.

Mais cette facilité de décomposition nous fournit elle-même un point de repère pour établir la composition de l'acide perazotique. Il suffit de raisonner comme il suit : le temps nécessaire à la décomposition complète de l'acide perazotique sera d'autant plus considérable, que sa quantité sera plus grande. Et d'autre part : l'acide perazotique se formera en quantité d'autant plus con-

sidérable que les quantités employées d'acide azoteux et d'eau oxygénée se rapprocheront davantage de sa composition.

Pour utiliser ce principe, on a observé pendant 25 minutes les colorations de l'iodure amidonné obtenues avec des proportions variables d'acide azoteux et d'eau oxygénée. On opéra avec 24 verres renfermant chacun 100 centimètres cubes de la même solution d'acide azoteux. Les n°s 1 à 6 reçurent chacun 20 centimètres cubes d'H^2O^2 1/10 N, les n°s 7 à 12, 30 centimètres cubes, 13 à 18, 40 centimètres et 19 à 24, 50 centimètres cubes d'eau oxygénée.

Dans les verres 1, 7, 13 et 19 on introduisit aussitôt 1 centimètre cube d'iodure amidonné et porta l'intensité des colorations (bleu clair, bleu et bleu foncé) en coordonnées ; les verres 2, 8, 14 et 20 furent de même examinés au bout de 5 minutes ; les verres 3, 9, 15 et 21 au bout de 10 minutes, les verres 4, 10, 16 et 22 au bout de 15 minutes et ainsi de suite jusqu'aux verres 6, 12, 18 et 24 qui furent finalement examinés au bout de 25 minutes. Les résultats obtenus furent les suivants : la proportion la plus favorable est de 100 centimètres cubes d'acide azoteux 1/100 N pour 40 centimètres cubes d'eau oxygénée 1/10 N — Ces quantités correspondent à l'équation :

$$HAzO^2 + 2\,H^2O^2 = HAzO^4 + 2\,H^2O$$

L'acide perazotique a donc vraisemblablement la formule $HAzO^4$.

Les mêmes expériences fournissent le même résultat si l'on emploi de l'acide azoteux obtenu avec du nitrite et de l'acide chlorhydrique, au lieu de l'être avec du nitrite et de l'acide sulfurique. Mais il y a un fait nouveau : les colorations bleues disparaissent de nouveau au bout d'une heure environ. Et nous remarquons de nouveau que cette coloration disparaît le plus lentement dans le vase renfermant 40 centimètres cubes d'eau oxygénée. Les autres étant décolorés depuis longtemps déjà, il en ressort nettement la proportion de réactifs, les plus favorables à la formation de l'acide perazotique.

Je ne puis malheureusement apporter pour le moment de meilleures preuves à l'appui de la composition de l'acide perazotique. Il était aisé de songer à le préparer à l'aide d'un excès d'eau oxygénée et de titrer ultérieurement cet excès par le permanganate. Mais on ne réussit pas ainsi. La quantité de permanganate ainsi employée correspond sensiblement à ce qu'elle serait, si l'eau oxygénée n'avait oxydé l'acide azoteux qu'à l'état d'acide azotique :

$$HAzO^2 + H^2O^2 = HAzO^3 + H^2O$$

Comme cette réaction n'existe pas en réalité, ainsi que nous l'avons vu, il en résulte que l'acide perazotique ici présent, doit exercer sur le permanganate une action analogue à celle de l'eau oxygénée. En un mot, il se comporte comme une combinaison d'eau oxygénée et d'acide azotique.

Au bout d'une demi-heure, lorsque l'acide perazotique est complètement décomposé, la solution se comporte exactement de même vis-à-vis du permanganate. Les produits de cette décomposition sont donc l'eau oxygénée et l'acide azotique. On ne doit donc pas s'étonner, d'une part, que l'acide perazotique ne se forme pas à l'aide de l'eau oxygénée et de l'acide azotique, d'autre part, qu'il ait échappé à l'attention des nombreux chercheurs qui ont étudié l'action de l'eau oxygénée sur l'acide azoteux. Tous ont trouvé les produits de décomposition de l'acide perazotique, c'est-à-dire l'eau oxygénée et l'acide azotique et ils ont, par suite, pensé unanimement que l'action avait eu lieu suivant la réaction :

$$HAzO^2 + H^2O^2 = HAzO^3 + H^2O$$

La composition des peroxydes de ce genre a jusqu'ici été établie en cherchant à trouver une substance qui ne soit pas altérée par l'eau oxygénée, mais qui possède une tendance à absorber l'oxygène des peroxydes en excédent sur la quantité normale. Les corps de ce genre sont nommés accepteurs d'après la proposition d'Engler. Dans l'action de l'eau oxygénée sur les sels ferreux, l'accepteur est l'iodure de potassium ; ce corps n'est attaqué sensiblement ni par le protoxyde de fer, ni par l'eau oxygénée. Partant de ce principe, Manchot et Wilhelms [2] ont déterminé dans certaines conditions l'iode mis en liberté par un mélange de sel ferreux, d'eau oxygénée et d'iodure de potassium. Ils ont ainsi pu démontrer que cette oxydation est due à la formation de peroxyde de fer Fe^2O^5.

Dans notre cas aussi, l'iodure de potassium se comporte comme un accepteur ; nous avons vu en effet que l'acide perazotique bleuit facilement l'iodure de potassium amidonné à un degré de concentration où l'eau oxygénée est sans action. Mais des expériences ultérieures ont démontré

---

(1) *Berliner Berichte*, **34**, p. 2479.

que cette différence d'action entre ces deux substances est plus faible lorsque l'on emploie beaucoup d'iodure de potassium ainsi qu'il est nécessaire pour le dosage de l'oxygène actif de l'acide perazotique. L'eau oxygénée commence à mettre de l'iode en liberté avant que l'action semblable due à l'acide perazotique soit terminée. Jusqu'ici nous n'avons pu mener à bonne fin aucune analyse entreprise suivant cette voie.

Cependant l'action sur le bromure de potassium montre que l'acide perazotique est un corps chimiquement bien caractérisé. Aux dilutions employées, ni l'acide azoteux (1/100 N), ni l'eau oxygénée (1/10 N) ne mettent le brome en liberté dans les solutions de bromures de potassium. Or le mélange des deux réactifs contenant de l'acide perazotique dégage une très nette odeur de brome par l'addition de bromure. Si l'on mélange 10 centimètres cubes de solution 1/10 normale et neutre de nitrite avec 40 centimètres cubes d'eau oxygénée neutralisée 1/10 N et 10 centimètres cubes de bromure de potassium N, il n'y a aucune réaction, en l'absence de toute trace d'acide. Si l'on ajoute alors 30 centimètres cubes d'H^2SO^4 1/10 N la solution concentrée se colore fortement en jaune et l'on peut chasser de grandes quantités de brome en y faisant barboter un courant d'air. Employés à la même concentration, ni l'acide azoteux, ni l'eau oxygénée seuls ne mettent de brome en liberté.

L'acide perazotique préparé en présence d'acide sulfurique plus concentré est plus stable ; en présence d'acide sulfurique normal, il peut encore être décelé au bout d'une heure. Sa stabilité en présence d'acide encore plus concentré n'a pas encore été établie, car en présence d'acide concentré la réaction de l'iodure amidonné n'est pas assez sensible pour que l'on puisse faire avec son aide aucune différence entre l'acide perazotique et l'eau oxygénée. Il n'est cependant pas impossible que la stabilité de l'acide perazotique augmente encore avec le degré de concentration de l'acide sulfurique, et qu'il ne soit susceptible d'exister en présence d'acide aussi concentré que celui que l'on trouve dans les chambres de plomb

Mais ceci est tout ce que je puis dire pour le moment sur l'acide perazotique. Pendant un certain temps, j'ai pu croire posséder le moyen de démontrer qu'il se forme de l'acide perazotique dans l'action de l'acide sulfureux sur l'acide azoteux. Lorsque l'on additionne 120 centimètres cubes de liqueur d'acide azoteux, de 20 centimètres cubes d'acide sulfureux et 2 centimètres cubes d'iodure amidonné et agite pendant une demi minute environ, la coloration bleue reparaît et n'est pas soluble dans 10 centimètres cubes d'eau oxygénée. C'est donc à l'iodure d'amidon qu'elle est due.

D'autre part, un mélange de 100 centimètres cubes d'eau avec 20 centimètres cubes d'acide sulfurique 1/10 N et 20 centimètres cubes de liqueur d'acide azoteux, lequel possède à peu près la même composition que la liqueur *précédente à la fin de la réaction*, donne avec 2 centimètres cubes d'iodure amidonné une coloration bleue également insoluble dans l'eau oxygénée. Elle est donc aussi due à l'iodure d'amidon bien qu'elle ait été obtenue à l'aide d'acide azoteux seul. Si l'on modifie légèrement l'expérience en remplaçant l'acide sulfurique 1/10 N par de l'acide chlorhydrique de même concentration, on obtient cette fois du nitroso-iodure d'amidon.

D'après ces expériences, le nitroso-iodure d'amidon se transforme en iodure sous l'action de l'acide sulfurique et en présence d'une petite quantité d'acide azoteux. Cette action est exactement l'inverse de la transformation de l'iodure en nitroso-iodure d'amidon sous l'influence d'une grande quantité d'acide azoteux. Dans ces conditions, il n'est pas possible de préciser si une coloration bleue, insoluble dans l'eau oxygénée provient réellement de l'acide perazotique ou si elle est due à de l'iodure d'amidon provenant d'une transformation ultérieure du nitroso-iodure sous l'action de l'acide sulfurique.

La démonstration de l'hypothèse que l'acide perazotique joue un rôle lors de l'oxydation de l'acide nitrosulfonique par l'acide azoteux, suivant la réaction :

$$OAzSO^3H + 6\ HO.AzO = 6\ AzO + H^2SO^4 + HAzO^4 + 2\ H^2O$$

n'est pas encore faite. Pour le moment, nous ne pouvons pas la prendre en considération pour expliquer les réactions s'effectuant dans les chambres de plomb.

REVUE DES TRAVAUX RÉCENTS SUR LES HUILES ESSENTIELLES ET LA CHIMIE DES TERPÈNES

Par **M. Gerber**

(*Suite*) [1]

Essence de fenouil. — Les chimistes de Schimmel [2] ont suivi les transformations qu'éprouve l'essence de fenouil lorsqu'elle est conservée dans de mauvaises conditions, c'est-à-dire en vase ouvert, et à la lumière.

Le poids spécifique augmente jusqu'à devenir plus grand que 1. Cette modification est due à des phénomènes concomitants d'oxydation et de polymérisation. L'anéthol s'oxyde en aldéhyde puis en acide anisique, en même temps une fraction se polymérise. Le point de solidification s'abaisse et finalement l'essence ne se concrète plus. Voici les caractères comparés de l'essence normale et d'une essence altérée.

	Essence normale	Essence altérée
d à 15° C.	0,965 à 0,975	1,0053
Point de solidification	de + 3° à + 8°	— 8°
Solubilité dans l'alcool à 80 °/₀	dans 6 à 8 vol.	dans 3 vol.

Les essais ont été étendus à l'anéthol pur ; un flacon contenant ce produit, abandonné à l'air et à la lumière pendant deux ans a donné :

	Anéthol primitif	Anéthol altéré
d à 25° C.	0,9846	1,1245
$\alpha_{(D)}$	± 0°	± 0°
$n_{(D)}$	1,56079	1,54906
Point de solidification	+ 21°,3	au-dessous de 20°
Solubilité	2 vol. alcool à 90 °/₀	1 1/2 vol. d'alcool à 70 °/₀

Le goût de l'essence altérée ne rappelle plus celui de l'anis ; il est désagréable, amer. On a pu en isoler au moyen du bisulfite une petite quantité d'aldéhyde anisique ; on y a reconnu des traces d'acide anisique, mais la plus grande partie de l'anéthol s'était polymérisé.

Les mêmes auteurs ont examiné une essence de fenouil d'eau (*phellandrium aquaticum L.*) déterpénée, c'est-à-dire débarrassée du phellandrène. Ayant reconnu que cette essence rougissait la solution d'acide fuchsinesulfureux, ils ont isolé l'aldéhyde décelé par cette réaction au moyen du bisulfite. Ce composé, dont l'odeur rappelle l'aldéhyde cuminique [3], est un liquide qui distille, sous 5 millimètres de mercure, à 89°, son poids spécifique est 0,9445 à 15°. L'analyse lui assigne la formule $C^{10}H^{16}O$. C'est donc un isomère du citral que les auteurs dénomment phellandral. La semicarbazone $C^{11}H^{19}OAz^3$ fond à 202-204°. L'oxime est en grandes tables fondant à 87-88° C. Par oxydation spontanée le phellandral fournit un acide $C^{10}H^{16}O^2$ fondant à 70-72°. Par oxydation au permanganate on obtient comme produit principal un acide $C^9H^{16}O^4$ à point de fusion 115-116°.

De la fraction d'essence traitée par le bisulfite, les auteurs ont isolé de plus un alcool liquide, bouillant à 197-198°, de poids spécifique à 15° = 0,858. Ce produit, qui possède à un haut degré l'odeur particulière du fenouil d'eau, paraît-être un alcool nouveau, l'Androl, de formule $C^{10}H^{20}O$.

Géranium. — En poursuivant leurs études sur la répartition des composés terpéniques dans les plantes, Charabot et Laloue [4], ont été amenés à distiller des feuilles de géranium et à recueillir et analyser séparément l'essence séparée sous forme d'huile et celle extraite au moyen de l'éther de l'eau distillée.

De 78,9 kil. de feuilles fraîches ils ont obtenu 130 grammes d'huile essentielle. En extrayant

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, janvier **1905**, p. 5.
(2) *Bericht*, octobre **1904**, p. 38.
(3) Ce pourrait être ce composé que Baker et Smith ont isolé de l'essence d'eucalyptus.
(4) *Compt. rend.* CXXXVI, **1903**, p. 1467.

à l'éther les 130 litres d'eau condensés, ils ont recueilli encore 25 grammes d'essence dont voici les propriétés :

		Essence séparée directement	Essence extraite par l'éther
	Poids spécififique	0,8979	0,8930
	$\alpha_{(D)}$	— 11°,02′	— 5°,13′
	Indice d'acidité	47	16,5
	» d'éthérification	16,6	6,7
d'où, en			
	Tiglinate de géranyle	7,0 %	2,8 %
	Alcool total $C^{10}H^{20}O$	70,7 »	77,5 »
se divisant en			
	Citronellol	37,5	30,6
	Géraniol	33,2	46,9

De l'essence extraite par l'éther de l'eau distillée de géranium, les auteurs ont isolé une petite quantité d'un aldéhyde qu'ils ont reconnu pour du citral.

L'analyse des têtes de rectification de 30 kilogrammes d'essence de géranium de la Réunion a permis aux chimistes de Schimmel et Cie [1] d'ajouter aux constituants déjà connus de cette essence : géraniol, citronellol, menthone, acide tiglique, acides gras et paraffine, les composés suivants qui ne s'y trouvent d'ailleurs qu'en très faible proportion :

Alcool amylique,
Pinène et phellandrène,
Linalol.

P. Jancard et C. Satie ont comparé les résultats analytiques d'une série d'essences de géranium préparées durant ces trois dernières années en les rapprochant des conditions climatériques observées durant la croissance de la plante.

Les nuits fraîches diminuent le rendement en essence et la proportion relative d'alcool y contenus; celle-ci oscille entre 71,28 % et 75,6 %. La proportion d'alcools éthérifiés varie de 12,3 à 14,8 %, la teneur en citronellol de 37,09 à 40 %.

Essence de gingergrass. — C'est une sorte d'essence de palmarosa ou géranium des Indes de qualité inférieure, dont l'origine botanique pas plus que les lieux de production ne sont bien connus. Les caractéristiques de cette essence sont, d'après les chimistes de Schimmel et Cie [2] :

d à 15° C.	0,9380
$\alpha_{(D)}$	+ 22°,46′
Indice de saponificotion	24
» après acétylation	166

A côté de géraniol, on y a reconnu un alcool en $C^{10}H^{16}O$, de propriétés très voisines, dont la caractéristique est de fournir à l'acétylation un éther à odeur de menthe. Par oxydation au mélange chromique cet alcool a fourni un aldéhyde $C^{10}H^{14}O$ à odeur de cumin, bouillant à 235° ; la semicarbazone fond à 198-198°,5.

L'essence contient de plus du limonène *d* et du dipentène, un aldéhyde $C^{10}H^{16}O$ dont l'odeur rappelle le citronellal et l'aldéhyde œnanthique et qui s'oxyde à l'air ou plus rapidement avec l'oxyde d'argent en un acide cristallisé $C^{10}H^{16}O^2$, fondant à 106-107°, bouillant sous 4 millimètres de mercure à 133-135°.

Girofles. — W. Rojahn [3] signale la présence de naphtaline parmi les constituants de l'essence de tiges de giroflier. De leur côté les chimistes de Schimmel [4], ont trouvé, dans l'essence de clous du benzoate de méthyle et de la méthylhepténone.

Dosage de l'eugénol et de l'éther eugénolacétique. — Ce dosage s'effectue d'après Umney en agitant dans un matras à col gradué un poids pesé d'essence avec un excès de potasse caustique en chauffant au bain-marie. On ajoute de l'eau pour ramener l'huile non dissoute dans la partie graduée, refroidit vers 15° C. et effectue la lecture du volume restant. Au lieu de potasse à 10 %, Schimmel et Cie emploient de la soude plus étendue 3 à 5 %.

Thoms a étudié un procédé plus exact. Dans un becherglas de 150 centimètres cubes environ il traite 5 grammes d'essence par 20 grammes de lessive caustique à 15 % NaOH et ajoute 6 grammes de chlorure de benzoyle. On agite vivement ; la masse s'échauffe et en peu de

(1) *Bericht*, d'avril **1904**.
(2) *Bericht*, d'avril **1904**.
(3) *Pharm. Ztg.*, XLVII, **1902**, 779.
(4) *Bericht*, avril **1902** et avril **1903**.

minutes l'éugénol est transformé en éther eugénolbenzoïque dont on détermine le poids total [1].

Plus récemment Verley et Boelsing ont proposé de traiter l'essence par un poids connu d'anhydride acétique, en présence de pyridine. Après réaction on étend d'eau et titre l'excès d'acide acétique [2].

Ces trois méthodes ont été comparées entre elles par E. C. Spurge [3]. Les divergences de leurs résultats sont dues d'après l'auteur à ce que l'essence de girofles contient habituellement de 7 à 17 °/₀ d'eugénol sous la forme d'acétate.

En opérant suivant Umney ; on saponifie la totalité de cet éther et dose par conséquent l'eugénol combiné en même temps que l'eugénol libre. Le procédé de Thoms détermine une saponification incomplète de l'acétyleugénol tandis que la méthode de Verley-Bœlsing laisse l'éther intact et ne dose que l'eugénol libre.

Les chimistes de Schimmel [4] ont constaté l'exactitude des critiques de Spurge en ce qui touche la saponification de l'acétyleugénol dans le dosage d'après Umney ; mais celle-ci n'est pas toujours totale comme le montre le tableau suivant. Elle est d'autant plus complète que le mélange est plus riche en eugénol libre.

	Mélanges artificiels de			Eugénol titré d'après Umney [5]
	Eugénol	Acétyleugénol	Caryophyllène	
I	96 °/₀	2 °/₀	2 °/₀	98 °/₀
II	92 »	4 »	4 »	96 »
III	80 »	10 »	10 »	87 »
IV	40 »	50 »	50 »	42 »

En résumé, l'ancienne méthode d'Umney est suffisante dans la plupart des cas pour se faire une idée assez approchée de la teneur de l'essence en eugénol total S'il est utile d'avoir une plus grande exactitude, on se servira du procédé de Verley-Bœlsing qu'on appliquera : 1° A l'essence elle-même ; 2° A l'essence préalablement saponifiée. La méthode de Thoms est d'application trop délicate pour être recommandée ; bien qu'avec les perfectionnements récents qu'y a portés l'auteur [6], elle soit aussi très exacte. Les modifications consistent en ceci qu'on dose l'eugénol libre dans l'essence directe et dans l'essence après saponification.

Le dosage direct s'opère ainsi :

On dissout 5 grammes d'essence dans 20 grammes d'éther, agite dans un entonnoir à boule avec 20 grammes de soude caustique à 15 °/₀ et écoule la lessive dans un becherglass. On lave deux autres fois la solution avec chaque fois 5 grammes de soude de même concentration. On

(1) Les détails du procédé n'ayant été, à notre connaissance, reproduits dans aucune publication française, nous en donnons ci-dessous la traduction d'après l'ouvrage de Gildemeister et Hoffmann.

Pour les quantités indiquées, on étend après réaction avec 50 centimètres cubes d'eau et chauffe pour liquéfier à nouveau l'éther benzoïque qui s'était concrété en masse cristalline. On laisse refroidir, sépare le liquide surnageant clair, reprend par 50 centimètres cubes d'eau, fond à nouveau au bain-marie et agite pour bien laver le produit. Ce lavage est repris une troisième fois avec le même volume d'eau. Toute la soude et les sels de sodium sont ainsi éliminés.

Après avoir repassé dans le becherglas les quelques cristaux qui ont pu passer sur le filtre, on reprend le benzoyleugénol par 25 centimètres cubes d'alcool à 90 °/₀ en poids et chauffe au bain-marie jusqu'à complète dissolution. On retire du bain-marie et continue à agiter le vase jusqu'à cristallisation en fine poussière ce qui demande quelques minutes. On refroidit à 17° C. et passe sur filtre en recueillant l'alcool dans une éprouvette graduée. On lave à l'alcool de titre indiqué jusqu'à ce que le filtrat occupe 25°. Le filtre est replacé dans le vase qui avait servi à le sécher et tarer préalablement. On sèche à 110° jusqu'à poids constant.

Sachant que 25 centimètres cubes d'alcool à 90 °/₀ dissolvent à 17° C. 0,55 gr. de benzoyleugénol on calcule la teneur en eugénol d'après la formule :

$$\text{Eugénol } {}^0/_0 = \frac{4100\,(a + 0{,}55)}{67\,b}$$

dans laquelle a est le poids de benzoyleugénol trouvé, b la quantité d'essence de girofles employée, voisine de 5 grammes.

(2) *Moniteur Scientifique*, **1903**, p. 869.

(3) *Pharmaceutical J.*, LXX, **1903**, 701 et 757.

(4) *Bericht*, d'octobre **1903**, p. 51.

(5) Avec remplacement de potasse à 10 °/₀ par de la soude à 3 °/₀, modification à recommander car les lessives plus concentrées dissolvent les mélanges riches en eugénol (95 °/₀ environ) sans résidu aucun.

(6) *Archiv. der Pharm.*, CCXLI, **1903**, p. 592.

réunit les lessives, chauffe au bain-marie pour expulser l'éther dissous, puis benzoyle suivant les données connues.

Le dosage après saponification s'opère en chauffant 5 grammes d'essence avec 20 grammes de soude à 15 %. Après 1/2 heure au bain-marie, on sépare la couche huileuse qu'on réchauffe à nouveau avec 5 grammes de soude à 15 % ; on sépare encore et recommence l'opération avec 5 grammes NaOH à 15 %.

Les trois lessives sont réunies et traitées par 6 grammes de chlorure de benzoyle. On opère pour la suite comme on l'a indiqué précédemment.

Gouft. — Examinée par P. Jeancard et C. Satie (1), cette essence est obtenue par distillation d'une plante croissant sur les hauts plateaux algériens.

Aucune indication d'origine botanique. C'est une huile jaune clair, à odeur térébenthinée se rapprochant de celle du lenstique. Elle est soluble dans une partie d'alcool à 96°. Caractéristiques :

Poids spécifique à 9°,5	0,872
Pouvoir rotatoire à 10°	— 15°,20
Acidité	1,12
Indice de saponification	14
Indice de saponification après acétylation	42

Comme constituants, les auteurs ont réussi à caractériser du pinène *l* et une trace d'un alcool primaire ayant l'odeur du géraniol.

Houblon. — Complétant ses études précédentes sur l'essence de houblon, Chapman (2) a comparé le produit des cônes de différentes régions et de différentes récoltes du même terrain. Il a trouvé comme poids spécifique de l'essence :

Houblon de Bavière récolte 1894	0,8676 à 15° C (eau à 15° C)
» » 1901	0,8403
» de Californie récolte 1899	0,8639

Le pouvoir rotatoire varie de — 0°,20 à + 0°,30

L'essence est constituée pour les 80 centièmes au moins par des hydrocarbures : dipentène, myrcène (?) et par le sesquiterpène caractéristique, le humulène. Le terpène analogue au myrcène donne par hydratation un dérivé à odeur de lavande. L'auteur a reconnu de plus la présence d'un éther du géraniol, dérivé d'un acide $C^9H^{18}O^2$, probablement l'acide isononylique.

Helichrysum angustifolium (Sweet). — Cette composite, à odeur très agréable, croît en abondance dans les Alpes liguriennes, aux environs de Gênes. La plante séchée ne conserve plus le parfum caractéristique de la plante fraîche. L'essence préparée avec la plante desséchée a été examinée par les chimistes de la maison Schimmel. 20,2 kil. ont fournis 15,3 gr. = 0,075 % d'une huile brune de poids spécifique 0,9182 à 15°, légèrement dextrogyre, indice d'acidité = 14,4 : indice de saponification = 118,16. La solution dans l'alcool à 90 %, d'abord limpide, se trouble et dépose après quelque temps une paraffine fondant à 67°.

Inula viscosa. — Les mêmes auteurs (3), ont préparé l'essence de cette composite, très abondante dans toute la Riviéra dont elle embaume l'air de son parfum balsamique. 20,8 kil. d'herbe sèche ont donné 13 gr. = 0,062 % d'une huile épaisse, brune, d'odeur plutôt désagréable, riche en paraffine, très acide (indice 165) : poids spécifique à 25° = 1,006.

Jasmin. — Nous avons signalé dans un précédent numéro (4), la nouvelle publication de A. Hesse (5), sur l'enfleurage du jasmin. Le rendement de ce procédé n'est pas 9 fois, mais seulement 4 à 5 fois plus élevé que le rendement par extraction. Cette rectification ne modifie rien aux conclusions précédentes de l'auteur sur la production de parfum durant la survie de la fleur. Est-elle due à un processus vital, à une synthèse des constituants odorants aux dépens de matières premières encore inconnues? Est-elle le fait d'un dédoublement de quelque glucoside préexistant ? De nouvelles expériences conduites avec le plus grand soin pourraient seules trancher ces intéressantes questions de biologie végétale.

L'extrait à l'éther de pétrole des fleurs fraîches ne contient pas trace d'éther méthylanthranilique. Celui-ci se trouve au contraire dans l'essence entraînée par la vapeur d'eau agissant sur l'extrait. De là cette conclusion que le complexe d'où se dégage l'éther méthylanthranilique est aisément dédoublable par l'eau. De même l'indol qui apparaît dans les produits de l'enfleurage n'existe pas, en trace décelable dans l'extrait direct de la fleur fraîche, non plus d'ailleurs que dans l'essence entraînée.

(1) *Bulletin Soc. Chim.*, XXXI, **1904**, 178.
(2) *Journ. Chem. Soc.*, LXXXVI, **1903**, 505.
(3) *Bericht*, de Schimmel, octobre **1903**, p. 80.
(4) *Moniteur Scientifique*, janvier **1905**.
(5) *Bericht*, XXXVII, **1904**, 1 457.

Les travaux de A. Hesse ont montré qu'on pouvait tirer parti des fleurs enfleurées et en extraire un supplément de parfum au moyen d'un solvant volatil (1). Ils ont conduit aussi à la fabrication d'extraits artificiels de jasmin (2), par mélange des constituants actuellement connus : acétate de benzyle, de linalyle, alcools benzylique et linalol, éventuellement traces d'éther méthylanthranilique et d'indol (3).

Kobuschi. — Essence préparée au Japon avec les feuilles et ramilles du Kobuschi (*Magnolia Kobus* de Cand). Rendement environ 0,45 %. C'est une huile de couleur ambrée, *d* à 15° = 0,9642, acidité = 1,5, soluble dans un peu plus que son volume d'alcool à 80 %. L'odeur rappelle l'essence de sassafras. A côté du safrol, les auteurs (4) y ont caractérisé une petite proportion de citral.

Laurier. — L'essence de feuilles de laurier a fait l'objet d'une thèse de B. Molle (5), soutenue devant l'université de Bâle. La solution éthérée de l'essence cède à une lessive à 2 % de sel de soude des acides volatils, acétique, isovalérianique et isobutyrique. L'eugénol forme à l'état libre 1,7 % de l'essence examinée, à l'état d'éther, 0,4 %. A la saponification, on obtient un mélange d'acides parmi lesquels ont été caractérisés les acides acétique, valérianique et caproïque, plus un acide monobasique $C^{10}H^{14}O^2$, fondant à 146-147° et d'autre part des alcools parmi lesquels domine comme l'avait déjà montré Wallach, le cinéol ; il s'y trouve un peu de géraniol, peut-être aussi un ou plusieurs alcools sesquiterpèniques que l'auteur n'a pas réussi à caractériser.

Lavandes. — Dans notre précédente revue nous avons vu que les chimistes de Schimmel et Cie (6) ont isolé de l'essence de lavande française une cétone à odeur fraîche de fruits qui paraît jouer un rôle intéressant dans le parfum de la lavande. Cette éthylamylcétone, $C^8H^{16}O$ donne une semicarbazone fusible à 117-117°,5 ; ses constantes sont :

d à 15° C = 0,8254 à 0° C	0,8271
Point d'ébullition à 754 millimètres	169°,5 à 170

le dérivé bisulfitique et l'oxime ne sont pas cristallisables. Comme elle fournit par oxydation au mélange chromique de l'acide caproïque, on conclut que la chaîne amylique est à structure normale. Cependant il paraît exister dans l'essence de lavande de l'alcool iso-amylique à côté d'alcool amylique normal. C'est un point que les auteurs se proposent de vérifier. Ils confirment la présence de traces de furfurol dans les têtes de rectification.

Essence de limette. — Examinée par H. E. Burgess et Th. H. Page (7) cette essence, probablement du *citrus medica*, variété *acida* (Brendis), a été scindée par distillation fractionnée sous pression réduite en deux parts.

La première bouillant entre 100 et 105 sous 12 millimètres est formée surtout de terpinéol fondant à 35°. La partie liquide possède à un haut degré l'odeur fraîche et caractéristique de l'essence. Les auteurs pensent qu'elle représente un isomère liquide du terpinéol.

La fraction distillant sous la même pression de 130 à 140° contient un sesquiterpène que les auteurs dénomment limène, liquide à odeur spéciale, bouillant à 262-263° en se décomposant en partie, passant à 131° sous 9 millimètres de mercure. Ce liquide de poids spécifique 0,873 à 15° se résinifie aisément. D'après son indice de réfraction moléculaire : 68,2, il doit contenir trois doubles liaisons. En effet, il fixe 6 atomes de brome et fournit un trichlorhydrate $C^{15}H^{24}$, 3 HCl bien cristallisé, fondant à 79-80°, très soluble dans l'éther, l'éther acétique et le chloroforme, moins soluble dans l'alcool, le chloroforme et l'acide acétique cristallisable.

Linaloë. — L'essence de la Guyane française connue sous le nom de bois de roses femelles contient en général du linalol *l*. Les chimistes de Schimmel ont examiné récemment (8) une essence de provenance inconnue, fortement dextrogyre, dont ils ont isolé du linalol *d* déviant de + 11°,15'.

D'après une notice de l'*Annuaire colonial* pour 1903-1904, on obtiendrait de 1 000 kilogrammes de bois de roses femelles en moyenne 10 kilogrammes d'essence. Le bois, assez abondant dans toute la région de Cayenne, vaut environ 80 francs la tonne rendue à Cayenne ou à Sinnamary.

Lemon grass. — Parry (9) signale une falsification de cette essence par l'acétone. Le dosage

(1) Brevets du *Moniteur Scientifique*, **1903**, p. 60.
(2) *Ibid.*, p. 108.
(3) *Ibid.*, **1904**, p. 34.
(4) *Schimmel et Cº Bericht*, octobre **1903**, p. 81.
(5) *Ibid.*, avril **1904**, p. 62.
(6) *Monit. scient.*, **1903**, p. 872.
(7) *Journ. chem. soc.*, LXXXV (**1904**), 414.
(8) *Bericht*, octobre **1904**, p. 56.
(9) *Chemist. and Drugg.*, LXII (**1903**), 768.

du citral au bisulfite indiquait une teneur anormalement élevée en aldéhyde (citral). La fraude a été facilement décelée par la distillation fractionnée.

Matico. — A la suite des études de Fromm et von Emster dont nous avons rendu compte [1], Thoms [2] a examiné à son tour les fractions lourdes de l'essence de matico. A côté de l'éther de matico des auteurs précédents, il a réussi à en isoler un second éther phénolique et un hydrocarbure fondant à 18°C. Quant à l'éther de matico, il ne serait autre chose, d'après Thoms, qu'un mélange d'apiol et de son isomère, l'apiol de l'essence d'aneth indienne (de l'*anethum Sowa* de Cand.)

CH^2 = CH — CH — ; H —, — OCH^3 ; CH^3 . O —, — O ; O — CH^2

Apiol de l'essence de persil

CH^2 = CH — CH — ; CH^3 . O —, — H ; CH^3 . O —, — O ; O — CH^2

Apiol de l'essence d'Aneth des Indes

Par oxydation, ce mélange fournit deux acides apioliques, fondant à 175° et 151°C.

Menthe. — Les méthodes d'estimation de la valeur de certaines essences d'après leur teneur en éthers ont fait naître de nouveaux procédés de falsification par des substances capables d'élever l'indice d'éthérification C'est ainsi que nous avons vu l'essence de lavande additionnée d'acétate de benzyle, ou d'acide benzoïque. Bennett et Parry signalent une falsification analogue de l'essence de menthe par les acétines (éthers acétiques de la glycérine). L'essence observée présentait un poids spécifique assez élevé = 0,964 à 15° et une teneur exagérée en éthers, 71,2 °/₀ calculés en acétate de menthyle.

Les mêmes auteurs ont examiné une essence de menthe fraudée par addition d'essence de copahu d'Afrique. La solubilité dans l'alcool à 70° était fort incomplète. Pouvoir rotatoire variant de — 3° à + 3° suivant les échantillons. Teneur en menthol total voisine de 34 °/₀.

D'après A. M. Todd, les caractères les plus intéressants à établir pour s'assurer de la pureté de l'essence de menthe sont le poids spécifique et le pouvoir rotatoire. Il est difficile de trouver un adultérant qui n'agisse sur aucune de ces constantes. Les falsificateurs s'attachent de préférence à la conservation du poids spécifique ; mais c'est alors le pouvoir rotatoire qui se trouve plus ou moins modifié.

Monarde. — Schimmel et Cie résument quelques notes de Edward Kremers, J. W. Braudel, J.-J. Beck sur les essences fournies par diverses variétés de monarde [3].

D'anciens auteurs ont signalé la présence du thymol dans l'essence de *monarda didyma* L. C'est là une erreur, d'après Brandel qui a examiné l'essence fournie par 45 kilogrammes d'herbe sèche d'origine botanique certaine. Il n'a obtenu que 14 centimètres cubes d'huile brune, à odeur balsamique douce, $d = 0{,}902$. L'examen chimique de l'essence n'a pu être entrepris avec aussi peu de matière ; mais l'auteur s'est assuré, d'après le procédé de Flückiger que son produit ne contenait ni carvacrol ni thymol.

Les exemplaires de *monarda didyma,* cultivés dans les jardins botaniques de l'Europe centrale, possèdent une agréable odeur rappelant le linalol et ses éthers.

L'essence de *monarda fistulosa* L. étudiée par Brandel et Kremers contenait, à côté du carvacrol, de la thymoquinone et de la thymohydroquinone.

Moutarde. — D'après Schlicht [4], les méthodes de dosage de l'essence dans la graine de moutarde d'après toutes les pharmacopées, ne prévoient pas un temps suffisant pour la complète mise en liberté de l'essence. Une autre cause d'erreur provient de la condensation de gouttelettes d'essence dans le tube du réfrigérant.

L'auteur a étudié deux méthodes qui conduisent à des chiffres identiques ; d'après la première on met en macération 25 grammes de semences avec la quantité suffisante d'eau et abandonne pendant 4 heures à la température du laboratoire. On porte à l'ébullition pour 15 minutes et, après

(1) *Monit. scient.*, **1903**, p. 873.
(2) *Journ. d. pharm. d'Alsace-Lorraine*, XXXI (**1904**), 78.
(3) *Bericht*, oct. **1903** p. 47.
(4) *Pharm. ztg.*, XLVIII (**1903**), p. 184.

complet refroidissement, on ajoute une solution de myrosine et laisse en contact pendant 16 heures.

On peut aussi mettre les 25 grammes de graine en contact avec 300 centimètres cubes d'eau contenant 0,5 gr. d'acide tartrique et laisser 16 heures de macération à température ordinaire,

Quel que soit le procédé, on met le ballon à macération en communication directe avec un tube plongeant dans un matras à long col qui seul est refroidi de façon à éviter les adhérences d'essence dans le tube. Le titrage de l'essence s'effectue soit par oxydation au permanganate et dosage de l'acide sulfurique, soit par transformation en thiosinanime que l'on titre au nitrate d'argent. Dans ce dernier cas on emploiera avec avantage la modification de Gadamer au procédé primitif de E. Dieterich. Dans le matras récepteur on verse, avant de commencer la distillation, l'ammoniaque, environ 50–100 centimètres cubes pour les 25 grammes de semence, additionnée d'un volume connu, en excès, de liqueur argentique 1/10 normale. Après 12 heures on passe le liquide sur un filtre qui retient le sulfure d'argent et titre l'argent resté en dissolution dans une partie aliquote de la liqueur.

Noix muscade. — On admet généralement comme limites de densité pour l'essence de muscade 0,870 à 0,920 à 15°. Certaines pharmacopées indiquent même comme limite supérieure 0,910 à 15°5 (pharmacopée anglaise). D'après Schimmel et Cie (1), la densité de l'essence extraite de noix bien saines et de qualité exceptionnellement belle, atteint 0,922 à 15°. Les essences de densité moindre provenant de noix incomplètement mûres ou véreuses sont plus riches en terpènes ; de là leur légèreté spécifique. Il en résulte que, dans ce cas comme en plusieurs autres, les prescriptions légales de certains états éliminent comme fraudées les essences préparées avec les produits les plus fins et choisis.

Wright a isolé, il y a une trentaine d'années, de l'essence de muscade, un composé auquel il a assigné le nom de myristicine et la formule $C^{10}H^{13}O^2$. Ce composé a été étudié plus tard par Semmler (2) qui l'a formulé $C^{12}H^{14}O^3$ et l'a considéré comme le (1) butényl (3-4) méthylènedioxy (5) méthoxybenzène :

$$C^6H^2 \begin{cases} C^4H^7 & (1) \\ O \\ \quad \rangle CH^2 & (3)\ (4) \\ O \\ OCH^3 & (5) \end{cases} \quad \text{ou} \quad C^6H^2 \begin{cases} C^4H^7 & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ O & (4) \\ \quad \rangle CH^2 \\ O & (5) \end{cases}$$

D'après Thoms (3), la myristicine contiendrait, au lieu du groupe buténylique, un groupe allylique. Sa formule serait :

$$C^{11}H^{12}O^3 = C^6H^2 \begin{cases} C^3H^5 & (1) \\ O & (3) \\ \quad \rangle CH^2 \\ O & (4) \\ OCH^3 & (5) \end{cases}$$

Ce composé liquide se transforme sous l'action de la potasse alcoolique en un isomère propénylique, l'isomyristicine, fondant à 44 45°. Le dérivé bibromé de l'isomyristicine est cristallisé et fond à 109° tandis que la myristicine à chaîne allylique donne un dibromure liquide.

Monodora myristica. — Etudiée également par Thoms (4). Cette essence provient d'une semence employée comme condiment et comme remède par les indigènes de la côte orientale d'Afrique. Rendement en essence 7 %/₀ environ. C'est une huile jaune, fluorescente ; d'odeur agréable, poids spécifique 0,896 à 20°. L'auteur en a isolé par fractionnement une portion riche en terpènes (limonène dominant) et un alcool $C^{10}H^{16}O$ probablement identique au myristicol.

Les chimistes de Schimmel (5) ont obtenu la même essence avec un rendement de 5,37 $^0/_0$, poids spécifique à 15° = 0,859. D'après eux elle serait constituée en fraction dominante par du phellandrène.

---

(1) *Bericht*, octobre **1904**.
(2) *Bericht, d. d. Ges.*, **1890**. p. 1803 et **1891**, p. 3818.
(3) *Bericht. d. d. chem. G.* XXXVI (**1903**), 3446.
(4) *Ber. d. d. pharm Ges.*, XIV (**1904**), p. 24.
(5) *Bericht*, avril, **1904**, p. 65.

Néroli et Petits grains. — E. Charabot et Laloue ont étendu à l'oranger (*citrus bigaradia*) leurs recherches sur le mécanisme de la circulation des composés odorants chez la plante [1].

Leurs études ont porté sur de jeunes pousses coupées en juin 1903 et sur des branches vieilles prélevées en même temps sur les mêmes arbres. En voici les principales conclusions :

Eau. — Les feuilles et les tiges deviennent de moins en moins riches en eau, la diminution étant plus notable chez la tige que dans la feuille.

Acidité volatile. — Comme cela a été constaté chez le mandarinier, l'acidité volatile décroît depuis la feuille jusqu'au bois et dans un même organe, elle est plus grande lorsque celui-ci est jeune que lorsque son développement est plus avancé ; mais, en valeur absolue, la quantité d'acide volatil est plus élevée chez une feuille vieille que chez une feuille jeune.

Composés terpéniques. — Voici quelques exemples chiffrés de répartition.

38,4 kil. de jeunes pousses ont donné :

	feuilles 27,9 kil.	tiges 10,5 kil.
dont la distillation a fourni :		
Essence obtenue par décantation	49,95 kil.	6,15 kil.
» extraite des 32 et 25 litres d'eau	15,73 »	6,62 »
Essence totale	65,68 »	12,77 »
Densité de l'ensemble totale	0,8813 »	0,8907 »

Les feuilles jeunes sont environ deux fois plus riches en huile essentielle que les tiges. dont la distillation a fourni :

52,3 kil. de rameaux vieux ont donné :

	feuilles 27,5 kil.	tiges 24,3 kil.
dont la distillation a fourni :		
Essence obtenue par décantation	63,55 kil.	12,81 kil.
» extraite des eaux	16,26 »	5,23 »
Essence totale	80,81 »	18,04 »
Densité de l'essence totale	0,8839 »	0,8962 »

ramenée à la matière sèche. la proportion d'huile essentielle a diminué pendant la végétation ; cette diminution est surtout sensible dans la tige.

En comparant la composition des huiles essentielles fournies par des rameaux jeunes entiers à ceux des rameaux vieux, on constate qu au cours de la végétation, une portion des alcools s'éthérifie tandis qu'une autre portion se déshydrate.

Les auteurs ont également examiné la répartition des composés odorants dans la fleur, pétales d'une part et organes autres que les pétales. Ils ont comparé aussi la composition de l'huile essentielle extrait des boutons d'oranger à celle retirée en fleurs épanouies.

30 kilogrammes de boutons d'oranger préalablement broyés ont fourni 10,89 gr. d'essence et 30 litres d'eau d'où l'on a extrait par l'éther 4,2 gr. d'huile.

50 kilogrammes de fleurs épanouies ont donné 21,6 kil. de pétales et 27,6 gr. d'organes autres que les pétales (la différence 0,800 kil. est la perte d'eau pendant l'opération).

Dans une seconde opération sur fleurs épanouies, vers la fin de la récolte, on a obtenu de 50 kilogrammes de fleurs 21,35 kil. de pétales et 27,9 kil. d'organes autres.

Les rendements en essence ont été :

	Première expérience		Deuxième expérience	
	des pétales	des autres organes	des pétales	des autres organes
	grammes	grammes	grammes	grammes
Essence décantée	16,10	9,91	15,6	11,21
» extraite des eaux	5,15	3,87	5,9	9,62
» totale	21,25	13,78	21,5	20,83

On voit que les pétales renferment la majeure partie de l'huile essentielle de la fleur.

Pendant la floraison, le poids d'essence augmente sensiblement. La formation ou l'accumulation des produits odorants est plus active dans l'organe en plein développement qu'à un stade antérieur. C'est, on se le rappelle, l'inverse de ce qui se passe dans la feuille et la tige.

L'analyse a montré que l'essence de pétales ne diffère pas sensiblement comme proportion des constituants de l'essence distillée des autres pièces florales. Il n'en est pas de même de l'essence des boutons qui est beaucoup moins riche en éthers, en alcools libres ou combinés, en anthrani-

(1) *Bulletin soc. chim.*, XXIX (**1902**), p. 838 et 31 (**1094**), pp. 195-885 et 937. Voir aussi *Monit. scient.*, **1904**, pp. 310-548 et 629.

late de méthyle. En même temps que l'éthérification se poursuit pendant l'épanouissement de la fleur, la proportion de géraniol augmente pendant que celle de linalol diminue, si bien que le mélange alcoolique s'enrichit en géraniol.

Jeancard et Satie ont poursuivi leurs études sur les essences de néroli et sur les modifications qu'elles éprouvent dans leurs caractères physiques ou chimiques suivant les conditions climatériques régnantes au moment de la floraison et pendant les mois précédents ([1]). Leurs observations ont porté sur trois campagnes : 1901-1902-1903. Voici quelques-unes de leurs données.

	Récolte 1901	1902	1903
Rendement moyen ([2])	1,14 °/₀	0,95 °/₀	0,96 °/₀
Poids spécifique moyen	0,8763	0,8736	0,8719
Pouvoir rotatoire	+ 4°,60	+ 4°,40	+ 3°,55
Indices de saponification	30,1 à 40,6	46,9 à 49	28,7 à 39,2

Des expériences analogues ont été poursuivies sur l'essence de petits grains ([3]). Nous ne pouvons ici qu'indiquer ces travaux qui résument de longues et patientes recherches en tableaux chiffrés qu'il est impossible de résumer. Nous reproduisons seulement les principales constantes des essences de petits grains obtenus dans les années 1899 à 1903.

	1899	1900	1901	1902	1903
Poids spécifique à 15°	0,8906	0,8884	0,8911	0,8916	0.8880
Pouvoir rotatoire	— 4°,6	— 4°,58	— 4°,55	— 1°,28	— 1°,28
Indice de saponification	160	157	155	159	141

De leur côté Schimmel et Cie ont poursuivi, avec le concours de leur correspondant, la maison Jean Gras de Cannes, des études analogues sur les variations de rendement, poids spécifique, pouvoir rotatoire, solubilité dans l'alcool, etc., des essences de néroli obtenues chaque jour durant dans une campagne de récolte du 11 mai au 2 juin 1903 ([4]).

Ces mêmes auteurs ont repris l'examen de l'huile essentielle entraînée par la vapeur d'eau de l'essence obtenue par extraction des fleurs d'oranger par l'éther.

2.300 kil. d'extrait éthéré ont fourni 280 grammes d'essence de poids spécifique 0,9293 à 15°, indice de saponification = 91,3 correspondant à 32 °/₀ d'acétate de linalyle. Teneur en anthranilate de méthyle 9,5 à 9,6 °/₀. Dans un autre échantillon 15,0 °/₀. Hesse et Zeitschel ([5]) avaient trouvé 6,5 °/₀ de cet éther. On voit que la composition de l'essence *par extraction* de la fleur d'oranger peut éprouver de larges variations.

Voici les autres constituants reconnus dans cette essence :

Traces d'aldéhyde benzoïque ;

Linalol gauche et acétate de linalyle, géraniol.

Un composé basique dont l'odeur rappelle la nicotine ;

Alcool phényléthylique ;

Acide phénylacétique préexistant probablement sous forme de nitrile ;

Indol.

Autre substance azotée, signalée par Hesse et Zeitschel ([6]), en feuillets incolores fondant vers 158-159°.

Ether méthylanthranilique ;

Une cétone rappelant la jasmone ;

Enfin un alcool sesquiterpénique encore à caractériser.

Une nouvelle méthode pour caractériser et doser l'anthranilate de méthyle dans les huiles essentielles a été indiquée par P. Freundler ([7]).

Lorsqu'on chauffe au bain-marie un mélange équimoléculaire de cet éther avec l'isosulfocya-

(1) *Bulletin soc. chim.*, XXIX (**1903**), p. 992.
(2) Ces chiffres se rapportent à l'essence décantée seulement. Si l'on tient compte de la partie dissoute dans l'eau distillée, le rendement moyen passe de 1,5 à 3 pour mille, suivant la maturité de la fleur.
(3) *Ibid.*, XXIX (**1903**), p. 1088.
(4) *Bericht* de Schimmel, octobre **1903**, p. 52.
(5) *Monit. scient.*, *loc. cit.*
(6) *Journ. f. prakt. Chemie*, II, 66 (**1902**), 515 et *Monit. scient.*, **1903**, p. 633.
(7) *Bulletin soc. chim.*, XXXI (**1904**), p. 882.

nate de phényle, il y a condensation et formation d'une thioquinazoline avec élimination d'alcool méthylique.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO^2CH^3\\AzH\end{matrix}\right. + S : C - Az . C^5H^5 = CH^3OH + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}\right\rangle\begin{matrix}- Az . C^6H^5\\- CS\end{matrix}$$

Ce composé fond au-dessus de 300° mais se sublime déjà vers 160-170° : Il est à peine soluble dans l'alcool chaud. En opérant avec de l'éther méthylanthranilique pur, l'auteur a obtenu 98 °/₀ du rendement théorique en quinazoline.

La contribution la plus intéressante à l'histoire de l'essence de néroli est sans doute la découverte dans cette essence d'un nouvel alcool terpénique, le nérol, isolé d'abord par Hesse et Zeitschel (1). Ce composé a été retrouvé depuis dans l'essence de petits grains et dans la plupart des essences qui contiennent du géraniol par H. von Soden et Zeitschel. Les mémoires de ces auteurs ayant paru en traduction intégrale dans ce recueil (2), nous n'y revenons pas ici.

Les chimistes de Schimmel et Cie ont examiné deux essences de néroli de provenance espagnole, l'une néroli bigarade, des fleurs de l'oranger amer, l'autre néroli portugal, des fleurs de l'oranger greffé. Les deux sortes offrent l odeur des produits français correspondants mais ne leur sont nullement comparables comme finesse.

Voici les caractères observés :

	Néroli Bigarade	Néroli Portugal
d à 15°.	0,871	0,8571
Pouvoir rotatoire	+ 10°,45′	+ 42°,47′
Indice d'acidité	1,37	1,6
Indice d'éthérification	37,67	6,86
Teneur en éther méthylanthranilique	0,5 °/₀	0,3 °/₀

Nigelle. — La base isolée autrefois par Schneider (3) de l'essence de *nigella damascena L.* a été étudiée par H. Pommerehne et O. Keller (4). La formule indiquée par Schneider $C^{10}H^{15}AzO^3$ est inexacte. La damascénine est $C^9H^{11}AzO^3$; traitée par la soude alcoolique ou par l'eau de baryte, elle se transforme en un isomère acide o-anisidine carbonique, méthylé dans le groupe amido :

$$C^6H^3\left\langle\begin{matrix}OCH^3 & (1)\\AzH . CH^3 & (2)\\CO^2H & \end{matrix}\right.$$

Cet acide donne, avec l'iodure de méthyle, un produit d'addition $C^9H^{11}AzO^3, CH^3I + H^2O$ fondant à 172-173° qui s'obtient d'ailleurs directement par l'action de l'iodure de méthyle sur la damascénine. Celle-ci éprouve donc, dans cette réaction, la même transformation moléculaire que sous l'action des alcalis. Le produit d addition traité par le bicarbonate de sodium donne une nouvelle base $C^9H^{10}O^3AzCH^3$ fondant à 118-119°, qui peut fixer une nouvelle molécule d'iodure alcoolique pour former le composé :

$$C^9H^{10}O^3 . Az(CH^3) . CH^3I + H^2O$$

La damascénine et l'acide isomère traités par le nitrite de sodium en solution chlorhydrique conduisent au même nitroso dérivé :

$$C^9H^{10}O^3Az . AzO, \text{ fondant à } 151-152° \text{ C.}$$

Opoponax. — On n'a que peu d'indications au sujet de la résine opoponax employée en parfumerie. D'après A. Baur, elle proviendrait d'un balsamodendron. Les chimistes de Schimmel et Cie ont examiné l'huile obtenue par distillation de cette résine à la vapeur d'eau. Ses constantes sont :

d à 15° C.	0,895
$\alpha_{(D)}$	— 12°,35
Coefficient de saponification	14,5

(1) *Monit. scient.*, **1903**, p 632.
(2) *Monit. scient.*, mars **1904**, p. 225-227.
(3) Gildemeister et Hoffmann, *die ætherischen Oele*, p. 456.
(4) *Arch. d. pharm.* CCXLII (**1904**), p. 295 et 299.

Après acétylation, cet indice augmente assez sensiblement ; on en conclut à l'existence d'un constituant alcoolique. En effet, on a réussi à isoler, en passant par l'éther phtalique, une petite quantité d'un alcool ou plutôt d'un mélange d'alcools, bouillant vers 135-137° sous 2 millimètres de mercure.

Le principal constituant est un sesquiterpène à trois liaisons éthyléniques distillant à 114-115° sous 3 millimètres et vers 260-285° avec décomposition partielle à la pression ordinaire; la densité à 15° de cet hydrocarbure est 0,8708 ; pouvoir rotatoire nul ; indice de réfraction à 26° 1,48873. Le trichlorhydrate $C^{15}H^{24}$, 3HCl fond à 80°C.

Orégon. — C'est un baume, extrait dans l'Amérique du Nord du *Pseudotsuga mucronata* (Sudworth), ressemblant à une térébenthine dont il possède l'odeur très franche.

Frank Rabak (1) a obtenu par entraînement à la vapeur d'eau 25 °/₀ du poids du baume en essence de poids spécifique 0,822 à 0,873 à 15° ; pouvoir rotatoire — 34 à — 39° environ ; de 72 à 83,4 °/₀ de l'essence distille en dessous de 160°. Cette fraction est formée de pinène *l* presque pur.

Patchouli. — On connaît peu de chose sur les constituants de cette essence. On y a signalé du cadinène et un alcool spécial ; ni l'un ni l'autre de ces corps ne paraissent jouer un rôle intéressant dans le parfum si caractéristique du patchouli. Cette circonstance a engagé la maison Schimmel à approfondir l'examen de l'essence de patchouli (2). On a opéré sur de l'essence distillée dans les laboratoires mêmes de l'usine, offrant les caractères suivants :

d à 15° C	0,9769
$\alpha_{(D)}$	— 55°,45′
Indice d'acidité	2,2
Indice de saponification	4,2
Indice de saponification après acétylation	15,4

Au fractionnement dans le vide, la majeure partie a distillé entre 118° sous 17 millimètres de pression et 151° sous 7-8 millimètres.

Ont été reconnus :

traces d'aldéhyde benzoïque, d'aldéhyde cinnamique, d'eugénol et d'un alcool indéterminé, probablement un alcool gras ; une cétone à odeur de cumin dont la semicarbazone fond à 134-135° ; une base à odeur très forte, un peu plus lourde que l'eau, encore indéterminée ; un mélange de sesquiterpènes où les auteurs n'ont pas réussi à caractériser le cadinène, signalé par Wallach, enfin l'alcool patchoulique. Ce dernier forme environ la moitié de l'essence ; le mélange de sesquiterpènes en représente les 40 à 45 °/₀. Il semblerait d'après cela que les 97 centièmes de l'essence sont formés de constituants n'ayant que peu ou point d'intérêt pour le parfum ! Les auteurs poursuivent l'étude de la base signalée plus haut qui pourrait conduire à des résultats intéressants.

Les agents adultérants habituels de l'essence de patchouli sont les essences de cèdre et de cubèbe. On est exposé en outre à y rencontrer des éthers d'acides gras ou d'acide benzoïque Cette dernière falsification est signalée par Simmons (3). Elle se décèle par l'élévation de l'indice de saponification (18,5 et dans un cas 58) même en temps que par la diminution du pouvoir rotatoire.

A. Radier a publié récemment (4) une monographie sur l'essence de patchouli. Elle contient des données intéressantes dues aux recherches personnelles de l'auteur sur les modifications que subit cette essence avec l'âge. Nous en extrayons les chiffres suivants se rapportant à trois échantillons d'origine certaine distillés dans l'usine Lautier, de Grasse.

Date de distillation. . . .	1904	1898	1893
Poids spécifique à 12° . .	0,9769	0,9848	0,9957
Solubilité dans l'alcool à 80°	Insoluble	Insoluble	Soluble dans 30 volumes
» » » 85°	Insoluble	Soluble dans 15 volumes	Soluble dans 7 volumes
» » » 90°	Soluble dans 3/4 de volume. à 1 volume 1/2 donne un trouble jusqu'à 3 volumes 1/2 puis solution limpide définitive.	Soluble en toutes proportions	Soluble en toutes proportions

En vieillissant, l'odeur perd la pointe de moisissure et de brûlé donné par la fermentation et la distillation. (*A Suivre*).

(1) *Pharm. Review.*, XXII (**1904**), p. 293.
(2) *Bericht*, d'avril **1904**, p. 72.
(3) *Chem. and Drugg.* LXIV (**1904**), p. 815.
(4) *R. G. de Chimie pure et appliquée*, février **1905**, p. 57.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1)

Le *Jaune d'or Thiogène AO à A conc.* est un nouveau colorant jaune au soufre des *Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning* ; il fournit de belles nuances jaune d'or, plus rouges que celles obtenues avec les anciennes marques de Jaunes Thiogène et d'une vivacité approchant beaucoup de celle que donnent les colorants basiques jaune-rougeâtre. Ce jaune se dissout bien et égalise bien ; il peut servir à la teinture des fibres végétales sous leurs divers états : filés, pièces, etc. On l'emploiera donc aussi bien pour produire des nuances jaune d'or transparentes et de différentes intensités que pour les nuances des diverses marques de colorants Thiogène, spécialement des orangés et des bruns.

On teint en bain additionné de sulfure de sodium, de soude calcinée et de sel marin, comme de coutume pour les colorants au soufre.

Le *Violet Thiogène V* est aussi un colorant au soufre qui fournit lorsqu'on le teint en bain de sulfure de sodium sur fibre végétale, de belles nuances violettes d'une bonne solidité, il est très soluble et égalise bien. Les fabricants le recommandent pour la teinture en nuances violettes du coton en bourre, filés, cannettes, chaînes et pièces ; ces nuances peuvent être avivées en les remontant en colorants basiques. Il est également indiqué pour être teint en combinaison avec les autres colorants Thiogène, surtout les bleus et bruns Thiogène, pour la teinture en nuances mixtes. On teint en bain de sulfure de sodium, l'addition de sel ou de carbonate de soude est inutile. Un traitement ultérieur en sels de cuivre ou de chrome rend les teintures plus solides à la lumière.

Le *Bleu Thiogène foncé BTL* se distingue de la marque BT par une meilleure solubilité ce qui en fait un produit intéressant pour la teinture sur appareils des fibres végétales sous forme de bourre, rubans de carde, filés, cannettes, bobines et chaînes. On teint avec ce colorant au bouillon en bain additionné de soude, de soude caustique et de sel marin. Après teinture on débarrasse la marchandise de l'excès de liquide par essorage, en exprimant ou par aspiration, puis on développe la teinture en laissant la marchandise quelques heures en barque ou en vaporisant, 1/2 heure avec accès d'air.

Les *Noirs Thiogène diamant B et V* teints en bain de sulfure de sodium, additionné de soude et de sel marin fournissent des noirs très vifs se rapprochant des tons obtenus avec la marque BB conc. La marque B est sensiblement plus bleue et plus riche.

La marque V est plus rougeâtre et d'une nuance violacée plus intense que les marques M et MR. Ces noirs sont recommandés spécialement lorsqu'il s'agit d'obtenir des nuances vives. On peut les employer soit seuls soit en combinaison avec les autres marques de Noirs Thiogène pour toutes les branches de l'industrie cotonnière, principalement pour le tissage en couleurs, la teinture en pièces et celle de marchandise mercérisée.

Le *Noir Thiogène foncé O concentré* est proposé par les fabricants comme le Noir au soufre le meilleur marché. Il fournit en bain de sulfure de sodium additionné de soude et de sel un noir foncé.

Le *Noir Thiogène MR conc.* est d'une nuance sensiblement plus rougeâtre que la marque M. Il est recommandé pour la teinture du coton en bourre, de rubans de cardes, de bobines, de chaînes, de filés et de pièces. On l'emploie, comme les autres colorants au soufre en bain additionné de sulfure de sodium, de carbonate de soude et de sel marin ou de sulfate de soude. La solidité au lavage, au foulon, à la lumière, au bouillon acide ou alcalin est excellente, celle au chlore est médiocre.

Le *Noir Thiogène BB conc.* de la même maison, appartient à la même série de colorants. Il donne quand on le teint en bain de sulfure de sodium un noir plein et bleuté à reflet violet, répondant à toutes les exigences de l'industrie textile et qui convient tout spécialement pour les articles tissés en couleurs, pour la teinture en pièces ainsi que pour la teinture d'articles mercérisés.

Les « *Farbwerke Hœchst* » offrent à leur clientèle sous le nom de *Bleu Foulon 2 R extra* un nouveau colorant bleu acide pour laine que l'on emploie de la manière suivante : On monte le bain de teinture avec 4 % d'acide sulfurique et 10 % de sulfate de soude, on entre à 60°, on porte au bouillon et on fait bouillir une heure. Pour augmenter la solidité au lavage, au foulon

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, **1904**, p. 819.

et au dégorgeage, on peut ajouter au bain de teinture 5 à 10 °/₀ d'alun ou 5 à 10 °/₀ d'alun de chrome ou 2 à 4 °/₀ de fluorure de chrome ou enfin 1 à 3 °/₀ de bichromate de potasse. On peut aussi teindre avec le Bleu foulon 2 R extra en bain additionné de sulfate de soude seulement. On peut donc le combiner avec les couleurs Dianile pour la teinture de la laine dans les tissus milaine. Le coton teint en même temps que la laine ne se colore que peu, la soie par contre acquiert en bain acide une nuance aussi riche que la laine, mais plus vive.

Le Bleu foulon 2 R extra pénètre bien ; sa solidité au frottement n'est que moyenne, mais la résistance aux alcalis, au lavage et au foulon est bonne. Lors du pressage, du séchage énergique, du calandrage et du repassage, ainsi que lors du décatissage à sec, la nuance du Bleu foulon vire légèrement et devient un peu plus verdâtre. Les fabricants recommandent l'emploi du Bleu foulon pour la teinture de la laine en bourre, de la laine renaissance, des peignés et filés que l'on veut teindre en bleu marine pour les diverses industries des couvertures, flanelles et tissus pour dames.

Le « *Chromotrope DW* » est aussi un colorant pour laine que l'on développe au chrome et qui fournit une nuance bleu foncé. On monte le bain de teinture pour 100 kilogrammes de marchandises avec 10 à 20 kilogrammes de sulfate de soude, 3 à 4 kilogrammes d'acide sulfurique et la quantité nécessaire de colorant. On entre vers 50°, on porte au bouillon dans l'espace d'une demi-heure et on fait bouillir de 1 à 1 heure et demie, on refroidit le bain et on y ajoute la même quantité de bichromate que de colorant employé. Pour obtenir une solidité absolue au foulon et à l'eau, on ajoute encore 3 kilogrammes d'acide sulfurique et 3 à 4 kilogrammes d'acide lactique, puis on porte de nouveau au bouillon et on fait bouillir une heure. Le chromotrope DW pénètre et égalise bien ; on peut l'employer pour la teinture de la laine en bourre, des peignés, filés et pièces aussi bien en cuve que sur toute sorte d'appareils. On peut aussi l'employer pour piéter ou remonter du bleu de cuve. La résistance aux alcalis, au frottement et aux acides est très bonne ; le chromatrope DW résiste également bien aux opérations du séchage, du repassage, de la presse à chaud et du décatissage sans qu'il se produise un changement sensible de la nuance. Les fabricants le recommandent pour la production de Bleus marine et de Bleus foncés ainsi que pour foncer certaines nuances mixtes dans toutes les branches de la teinture grand teint sur laine.

Le *Noir dianile spécial FF conc. brev*, est un nouveau colorant noir direct pour coton ; il est très soluble et peut servir à la teinture des fibres végétales sous toutes leurs formes, aussi bien en cuves ouvertes que sur appareils mécaniques. Il est recommandé pour la production de Noir bon marché ainsi que pour celle des nuances beiges et mode ou pour foncer des bleus et des bruns directs.

On teint au bouillon en bain additionné de sel marin ou de sulfate de soude et de soude.

Enfin sous le nom de *Noir foncé pour papier conc. brev.*, les *Farbwerke Hœchst* soumettent à leur clientèle un nouveau colorant noir à très fort rendement avec lequel on obtient des nuances noir bleu à gris bleu qui sont d'une solidité suffisante à la lumière. Ce colorant se fixe d'une manière complète sur le papier en sorte que les eaux résiduaires qui découlent de la teinture sont absolument claires.

L' « *Hydrosulfite NF Höchst breveté* » est un produit qui sert à démonter les matières textiles teintes de toute nature.

Voici comment l'on doit procéder pour cette opération. On monte une cuve en bois avec

Hydrosulfite NF Hœchst	5 °/₀
Bisulfite de soude à 38°-40° Bé	3 »

du poids de la marchandise à démonter. On entre la marchandise à traiter tiède, puis on porte lentement au bouillon que l'on maintient 1/2 heure à 3/4 d'heure. Au lieu de bisulfite on peut employer la même proportion d'acide acétique ; il faut que le bain ait toujours une réaction acide.

On modifiera les proportions des diverses substances suivant que les nuances à détruire sont plus ou moins foncées.

Les fabricants recommandent ce procédé pour le démontage des tissus, filés, chiffons et matières en bourre d'origine végétale ou animale ; on l'emploiera avec avantage dans les teintureries de chiffons ou à façon, s'il s'agit d'éclaircir des nuances trop foncées pour les remettre au type ou pour teindre des marchandises de nuance foncée en tons plus clairs ou sensiblement différents.

Parmi les publications des *Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning* nous signalerons les « Recettes pour la teinture de l'Indigo MLB sur coton ». Les teinturiers trouveront dans cette circulaire tous les renseignements nécessaires pour la teinture de l'indigo MLB en poudre ou en pâte à 20 °/₀. C'est d'abord la « *Cuve au sulfate de fer* » (couperose), puis la « *Cuve au zinc et à la chaux* » celles à l'*hydrosulfite* et à *fermentation*. On trouvera aussi les recettes pour la teinture avec la solution d'indigo réduit MLB II 20 °/₀ en cuve à l'*hydrosulfite* et à *fer-*

mentation, puis pour les marques MLB/R et MLB/RR, la *cuve à l'hydrosulfite* et la *cuve au zinc et au bisulfite de soude*. Toutes ces indications bien détaillées sont très précieuses pour les teinturiers qui emploient l'indigo artificiel.

Nous attirons encore l'attention sur les carnets d'échantillons montrant les nuances que l'on peut obtenir sur tissus et filés de laine avec le *Bleu solide B extra* et le *Noir carbone BD*, ainsi que les *teintures solides au porter sur pièces de laine avec fils à effets de soie blancs*.

Enfin dans un autre carnet d'échantillons nous trouvons les *couleurs modes solides au foulon* teintes en un seul bain sur laine en bourre Ces nuances sont obtenues en teignant en bain additionné pour 100 kilogrammes de laine de la quantité nécessaire de colorant, puis de 10 kilogrammes de sulfate de soude et 5 kilogrammes d'acide acétique. On entre la laine vers 50 à 60°, on porte au bouillon et on maintient celui-ci une 1/2 heure. On ajoute ensuite jusqu'à épuisement du bain 1 à 2 kilogrammes d'acide sulfurique et on fait bouillir à nouveau une 1/2 heure. Puis on additionne d'un peu d eau froide ainsi que de la quantité nécessaire de bichromate de potasse et on fait bouillir de nouveau 1/2 heure à 1 heure.

Le *Jaune Rhoduline* 6 *G* des *Farbenfabriken vorm. Friedr-Bayer et C°* se distingue par une nuance pure, verdâtre qu'il fournit sur coton mordancé au tanin ; il présente sur l'auramine l'avantage que sa dissolution n'est pas décomposée par la chaleur. Les fabricants le recommandent pour la teinture du coton en fils et en pièces dans les cas où l'on veut obtenir des tons jaune pur solides au fer à repasser et au lavage de même que pour la teinture de la flanelle mi-laine dans laquelle on teint jusqu'à présent préalablement la laine avec de la flavine et de la tartrazine et le coton avec de l'auramine.

Un autre colorant jaune pour coton mais que l'on emploie sur coton non mordancé en teignant en bain additionné de sel de Glauber, c'est le *Jaune thiazol* 3 *G* dont la nuance est d'une grande pureté.

Le « *Jaunes sulfones R et* 5 *G* » sont deux nouveaux colorants pour laine que l'on emploie en bain additionné de 10 °/₀ de sel de Glauber et 3 °/₀ d'acide acétique. On entre à 60°, on monte lentement à l'ébullition et après 1/4 d'heure d'ébullition, on ajoute 4 °/₀ de préparation de bitartrate. Les deux marques ci-dessus fournissent sur laine des nuances jaunes très pures qui sont très résistantes au foulon et brillantes. Comme elles égalisent très bien, on peut aussi les recommander pour nuancer et l'on obtient sans chromatage subséquent des teintures présentant une bonne solidité au foulon.

Le *Rouge anthracène acide* 3 *B* est une nouvelle matière colorante rouge qui se distingue de la marque G par sa nuance plus bleue rappelant celle de l'écarlate de cochenille. Ce colorant fournit déjà en teinture directe, une nuance très solide au lavage et au foulon qui ne dégorge pas sur le blanc dans les conditions normales. Le traitement ultérieur au bichromate de potasse amène un léger changement de nuance.

On teint en bain additionné de 15 °/₀ de sel de Glauber et 2 °/₀ d'acide acétique en entrant à 60° et montant lentement à l'ébullition qu'on maintient pendant une 1/2 heure ; on ajoute ensuite 3 °/₀ d'acide acétique et on fait tirer jusqu'à épuisement du bain. Le traitement au bichromate de potasse ou au fluorure de chrome se fait par la méthode habituelle en faisant bouillir 1/2 heure.

Le *Ponceau HP* donne des nuances écarlates très pures et brillantes. On dissout le colorant en le réduisant en pâte avec de l'eau froide et introduisant cette pâte dans l'eau bouillante ; on teint en bain additionné de 10 °/₀ de sel de Glauber et 5 °/₀ d'acide sulfurique ou de 15 °/₀ de préparation au bitartrate. Le Ponceau HP tire lentement, égalise et pénètre bien les tissus épais ; il se prête bien à la teinture de la flanelle, et de la laine en fils lorsque celle-ci n'a pas à supporter des lavages trop forts.

Le *Brun-Benzo MC* est un colorant pour coton qui fournit des nuances brunes d'une remarquable solidité. On teint en bain bouillant additionné de 20 °/₀ de sel de Glauber en chauffant pendant une heure. Les teintures directes du Brun-Benzo MC sont solides au lavage en nuances claires ; elles sont douées d'une très bonne solidité à la lumière et aux alcalis. Un traitement subséquent au sulfate de cuivre et au bichromate de potasse rend la nuance plus nourrie et plus jaune ; en diazotant et développant avec le développateur A ou H elle passe au brun-noir ; les deux traitements produisent des nuances qui résistent très bien au lavage.

Les *Brun-noir catigène B extra conc. et R extra conc.* des *Farbenfabriken vorm. Friedr-Bayer et C°* sont des colorants au soufre que l'on emploie par la méthode habituelle et qui donnent sur coton des nuances brunes très foncées et très solides. Il n'est pas nécessaire pour augmenter leur solidité de traiter les teintures aux sels métalliques. Les fabricants recommandent l'emploi de ces colorants pour la teinture du coton sans filé, en pièce ou en fil, seuls ou en combinaison avec les autres couleurs catigènes.

Le *Noir brillant catigène B extra* et le *Noir bleu catigène NB extra* sont deux nouveaux colorants de la série des couleurs *catigènes* de la même maison. Ils fournissent sur coton des

tons à reflet bleuâtre; ils sont facilement solubles et s'emploient en teinture par la méthode habituelle pour les colorants au soufre. En traitant la teinture au Noir brillant B extra au bichromate de potasse et sulfate de cuivre on obtient un noir bleu vif à reflet rougeâtre. Le *Noir Bleu NB extra* fournit un noir bleu très joli et bien nourri.

Le « *Noir bleu catigène G* » fournit en teinture directe un joli noir bleuâtre tirant un peu sur le vert bleuâtre; le traitement au sel métallique et l'oxydation à l'air rendent la nuance plus foncée et plus bleue.

Le *Bleu solide pour Laine BL* des *Farbenfabriken vorm. Friedr-Bayer et C°* est un nouveau colorant pour laine qui égalise très bien et que l'on emploie en bain additionné d'acide acétique ou d'acide acétique et de sel de Glauber. Il donne un bleu moyen très brillant qui peut être nuancé en bleu foncé ou bleu marine avec les colorants appropriés. Le principal avantage de ce bleu réside dans sa solidité à la lumière, les autres propriétés telles que la solidité au lavage, aux alcalis, aux acides, au soufre, au fer à repasser, etc., sont bonnes. On le recommande en premier lieu pour la production de nuances solides à la lumière pour étoffes de dame.

L'*Erio-noir au chrome A*, de la maison *J. R. Geigy à Bâle* est recommandé par les fabricants pour tous les emplois grand teint sur laine. Ce noir est très solide à la lumière, aux alcalis, au foulon, à l'eau bouillante et au décatissage. Les fabricants recommandent pour obtenir des résultats parfaits de suivre les indications que voici :

1° En teignant dans des appareils, employer de l'eau non calcaire et ajouter lentement de l'acide acétique comme cela est indiqué plus bas dans le mode d'emploi pour laine peignée.

Si l'eau est calcaire, on la corrige en ajoutant 300 à 600 grammes d'oxalate d'ammoniaque (suivant la teneur en sels calcaires) par 1000 litres d'eau. Pendant qu'on ajoute l'oxalate d'ammoniaque, on fait bouillir l'eau, on maintient l'ébullition pendant quelques minutes et ensuite seulement on ajoute le colorant.

2° Eviter de teindre dans des appareils en cuivre luisant ou bien dans ce cas ajouter environ 1/4 °/₀ de sulfocyanure d'ammonium du poids de la laine.

Mode d'emploi général. — On entre à 60° environ dans le bain de teinture contenant la quantité nécessaire et 3 °/₀ d'acide acétique, on monte en 1/2 heure lentement au bouillon, on maintient l'ébullition une 1/2 heure, puis on ajoute de nouveau 2 °/₀ d'acide acétique. De cette manière, le bain s'épuise presque entièrement. En ajoutant encore 2 °/₀ d'acide sulfurique, le bain tire à clair. On laisse ensuite refroidir jusqu'à 70°, on ajoute 2 °/₀ de bichromate et on teint la laine pendant 1/2 heure au bouillon.

Mode d'emploi pour teinture de la laine peignée dans des appareils. — On dissout le colorant dans la moitié de l'eau nécessaire à la teinture dans l'appareil, on ajoute ensuite l'autre moitié de l'eau, on entre la laine — à 60° environ — on monte en une 1/2 heure à l'ébullition en laissant couler en même temps dans le bain très lentement (goutte à goutte) 3 °/₀ d'acide acétique. On maintient l'ébullition une 1/2 heure, on ajoute de la même façon encore 2 °/₀ d'acide acétique. Le bain est alors presque épuisé. En ajoutant en outre 2 °/₀ d'acide sulfurique, le bain tire à clair. On chrome ensuite avec 2 °/₀ de bichromate et on maintient l'ébullition encore 1/2 heure, puis on lave.

La fabrique *J. R. Geigy à Bâle, et Grenzach*, présente dans un carnet d'échantillons de nouveaux colorants destinés à la teinture grand teint sur laine, dénommés *Noir Bleu Erio au chrome R, Noir Erio au chrome B, BB et A*, tous *en pâte*, dont la solubilité et la solidité à la lumière, aux alcalis, au foulon, etc. sont satisfaisantes. On obtient avec ces colorants de bons résultats à condition de corriger la dureté de l'eau dans le cas où elle est calcaire par une addition d'oxalate d'ammoniaque et d'éviter de teindre dans des appareils en cuivre luisant ou d'ajouter environ 1/4 °/₀ de sulfocyanure d'ammonium du poids de la laine.

On entre à 60-80° dans le bain de teinture additionné de 3 °/₀ d'acide acétique, on monte lentement au bouillon, on fait bouillir 1/2 à 3/4 d'heure, puis on ajoute de nouveau 2 °/₀ d'acide acétique. Le bain s'épuise presque entièrement et en ajoutant encore 2 °/₀ d'acide sulfurique il tire à clair. On ajoute ensuite 2 °/₀ de bichromate et on développe ainsi le Noir en traitant la laine pendant 1/2 heure au bouillon. On trouve également dans le carnet d'échantillons en question le mode d'emploi des colorants ci-dessus nommés, pour la teinture en appareils.

Le *Jaune pur naphtamine G* de la maison *Kalle et C° à Biebrich S/R*, fournit sur coton en bourre ou en écheveaux, ainsi que sur coton en pièces, sur mi laine et sur mi-soie de jolies nuances jaunes. On l'emploie pour la teinture du coton et de la mi-laine en bain additionné de sulfate de soude et pour celle de la mi-soie en bain additionné de sel marin.

Le *Ponceau pour soie G* et le *Rouge pour soie ST* de la même maison sont des colorants à nuance vive que l'on emploie en bain de savon de dégommage coupé à l'acide sulfurique; on rince après teinture et on avive à l'acide sulfurique.

Le *Violet pour laine D* est un nouveau colorant qui donne, en bain acide, des nuances vio-

lettes d'une grande solidité au frottement, au repassage, au carbonisage, à l'eau et à la transpiration ; il possède également une bonne solidité à la lumière, au décatissage et à l'alcali. Il ne résiste qu'à un faible foulon au savon, mais résiste suffisamment au foulon acide. Il est spécialement recommandé pour la teinture de la laine en pièces, en combinaison avec les bleus brillants pour drap ; il donne également de bons résultats sur laine en bourre, laine filée et rubans de carde ainsi que pour la teinture de la mi-laine ; il tire très bien sur laine en bain additionné de sulfate de soude.

Le *Noir salicine D* de la même maison est un nouveau colorant pour laine qui fournit un noir noir de grande solidité, par teinture en bain acide et traitement ultérieur au bichromate de potasse. Les fabricants font ressortir la grande résistance au foulon et la bonne solidité à la lumière des teintures au noir salicine *D* qui sont également très solides à l'alcali, à l'acide, au soufre et au décatissage. Ce colorant se prête principalement à la teinture de la laine en bourre, ruban de carde, laine peignée en écheveaux et laine en pièces. Son excellente solidité au décatissage le rend très intéressant pour la teinture des chapeaux, surtout des chapeaux-poils impers.

Le *Noir naphtamine solide SE* est un nouveau colorant substantif pour coton dont la teinture directe fournit un noir verdâtre ayant peu d'intérêt, mais qui se transforme en développant au β-naphtol en un noir bleuté et à la *m*-toluylènediamine en noir foncé, tous deux de grande solidité.

Les teintures au *Noir naphtamine solide SE* développées possèdent une solidité remarquable à la lumière ; la solidité au lavage à l'eau, à l'acide, à l'alcali, au chlore, au soufre, au repassage et au frottement est bonne. Ce colorant est non seulement destiné à la teinture du coton en bourre et en écheveaux mais aussi à la teinture en pièces et surtout à celle du coton mercérisé et de la mi-soie. Les teintures développées avec un mélange de β-naphtol et de m-toluylènediamine se rapprochent beaucoup du noir d'aniline.

La maison *Kalle et C°* a encore introduit sous le nom de *Noir bleu Thion G* un nouveau colorant noir au soufre qui ne se distingue de la marque B que par une nuance plus verdâtre. On l'emploie par la même méthode que les autres colorants au soufre ; il se prête bien à la teinture du coton en bourre, en écheveaux et en pièces ; par suite de sa bonne solubilité, il donne de très bons résultats en appareils mécaniques pour la teinture des rubans de carde, cannettes, bobines, écheveaux en paquets et en chaînes.

On peut faire subir à la teinture directe un traitement ultérieur en bain additionné de 3 °/₀ de bichromate de potasse et 3 °/₀ d'acide acétique.

Un beau carnet d'échantillons de la même maison montre les nuances variées que l'on peut obtenir sur jute avec ces colorants et renferme les indications nécessaires pour la reproduction de ces nuances.

Le *Jaune solide Diamine M* de la *manufacture Lyonnaise de matières colorantes* fournit sur coton une nuance intermédiaire entre celle des Jaunes solides Diamine FF et B dont il possède les mêmes excellentes qualités de solidité ; il peut servir aussi bien à la production de teintes directes qu'à celle de nuances combinées dans toutes les branches de la teinture du coton.

Ce colorant donne sur mi-laine et sur mi-soie des nuances bien conformes sur les deux fibres et bien nourrices.

On teint le coton pendant une heure en bain additionné de 1 à 2 °/₀ de carbonate de soude et 10 à 20 °/₀ de sulfate de soude calciné. Pour la mi-laine on teint en présence de 20 grammes de sulfate de soude par litre de bain et pour la mi-soie on teint en bain additionné de 3 grammes de savon, 1 gramme de phosphate de soude et 10 grammes de sulfate de soude par litre de bain.

Le *Vert Diamine CL* de la même maison est un colorant pour coton d'une nuance vert bleuâtre bien nourrie et d'une bonne solidité aux alcalis. Dans les tissus mixtes (mi-laine, mi-soie), le Vert Diamine CL teint la fibre animale plus fortement que le coton ; toutefois on obtient facilement des teintes absolument conformes sur les deux fibres en ajoutant un peu de Noir Diamine BH ou EVN.

On teint le coton au bouillon pendant une heure avec addition de 1 à 2 °/₀ de carbonate de soude et 10 à 20 °/₀ de sulfate de soude calciné. Pour la mi-laine on teint en bain additionné de 20 grammes de sulfate de soude par litre de bain et pour la mi-soie en bain additionné de 3 grammes de savon, 1 gramme de phosphate de soude et 10 grammes de sulfate de soude par litre de bain.

Le *Bleu marine acide A* et les *Azo-marine* 3B et B sont de nouveaux azoïques pour laine, qui, de même que les bleus azoïques pour laine, conviennent remarquablement bien pour la teinture de la laine en pièces et de la laine en flottes. Les bleus B et A donnent des nuances un peu plus rougeâtres et plus vives que le Bleu azoïque pour laine SE tandis que l'Azo-marine 3B donne des nuances un peu plus verdâtres. Ces trois nouvelles marques se distinguent par le fait qu'elles égalisent très bien, ce qui permet surtout pour les azo-marine d'entrer au bouillon

dans le bain de teinture. Ils sont très solides à la lumière et au frottement et réservent complètement les effets de coton et de soie artificielle. Leur solidité aux alcalis est excellente, surtout celle des marques azo-marine 3B et B.

La *manufacture Lyonnaise de matières colorantes* offre à sa clientèle, sous le nom de *Bleu anthracène au chrome F*, une nouvelle marque qui constitue un complément précieux de la série des Bleus anthracène au chrome de cette maison. Cette marque, supérieure comme vivacité, est recommandée pour la teinture de la laine en bourre. rubans de peigné, laine filée et laine en pièces, ainsi que pour la production de Bleus solides au foulon et à la lumière et comme produit de nuançage ou de bruniture pour obtenir des nuances mode solides au foulon et à la lumière.

Si l'on recherche la vivacité de la nuance on teindra de préférence le Bleu anthracène au chrome F sur mordant de chrome, tandis qu'on emploiera le procédé de bichromatage après teinture lorsqu'on aura surtout en vue la solidité au foulon.

Voici du reste les procédés de teinture indiqués par les fabricants :

a) Teinture en un seul bain.

Suivant l'intensité de la nuance à obtenir on garnit le bain avec

Acide sulfurique	1 à 4 %
Sulfate de soude cristallisé	10 %

et la quantité de colorant nécessaire. On entre à 40-60° environ, on chauffe au bouillon qu'on maintient pendant une heure, on refroidit, on ajoute la quantité voulue de bichromate de potasse et on fait encore bouillir pendant 3/4 d'heure.

b) Teinture sur laine chromée.

On mordance la laine de la façon habituelle avec

Bichromate de potasse	3 à 4 %
Tartre	2 à 3 »

On rince, et on teint la laine en bain froid avec addition de 3 à 8 % d'acide acétique.

On entre à 40-60° environ, on chauffe en 20-30 minutes au bouillon et on maintient cette température pendant 1 1/2 à 2 heures, puis on rince à l'eau et on sèche. Lorsqu'on se sert d'un appareil en cuivre on commence par ajouter au bain chaud 0,5 % de sulfocyanure d'ammonium (du poids de la laine). puis on laisse reposer pendant 10 à 20 minutes avant d'ajouter le colorant, l'acide et le sulfate de soude.

Le Bleu anthracène au chrome F peut être combiné à volonté avec tous les colorants anthracène et les autres colorants bichromatables et sur mordant de chrome, avec celles des couleurs d'alizarine qui ne se teignent que par ce procédé.

Nous devons à la même fabrique un nouveau colorant bleu pour laine. le *Bleu foulon brillant B* qui se distingue par sa nuance pleine et vive. ainsi que par sa solidité au foulon tout à fait remarquable ; les teintures sont en outre très solides au décatissage, au soufre et au carbonisage. Grâce à ces qualités ce colorant convient très bien soit seul, soit en combinaison avec d'autres colorants solides au foulon pour la teinture des articles de laine en bourre, rubans de peigné, filé et pièce, destinés à être foulés. Il peut aussi être employé avantageusement pour nuancer les couleurs anthracène et les couleurs d'alizarine.

En bain neutre additionné de sulfate de soude, le Bleu foulon monte bien sur laine et se prête par conséquent très bien à la teinture de la mi-laine. Il donne sur soie des tons pleins et vifs relativement très solides au lavage.

La laine se teint de préférence au bouillon en bain additionné de 10 % de sulfate de soude et de 5 % d'acide acétique; on épuise le bain en ajoutant 2 % d'acide sulfurique.

Quant à la soie, elle se teint en bain de savon de décreusage coupé.

Les *Oxydiaminogènes FF et FFG* sont des colorants pour coton qui se distinguent par leur belle nuance noire très riche et très solide. Ces colorants sont diazotables et doivent être développés ; à cet effet on emploie de préférence la diamine mais on peut aussi donner à la nuance un ton plus bleuâtre ou plus verdâtre en ajoutant une petite quantité soit de β-naphtol, soit de résorcine à la diamine.

Ces produits conviennent très bien pour la teinture du coton en bourres, en flottes et en pièces et tout spécialement pour le coton mercerisé en flottes et en pièces. Leur propriété de bien résister à la presse et au finissage sans que leur nuance se modifie les rend surtout précieux pour la teinture en pièces.

La marque FF donne un noir bleuâtre et la marque FFG un noir verdâtre. Les deux colorants se prêtent sans difficulté à la teinture dans des appareils mécaniques et unissent très facilement.

On teint au bouillon pendant environ 1 heure avec addition de 1 % de carbonate de soude à 20 à 30 % de sulfate de soude, on rince, on diazote et on développe comme d'ordinaire.

La *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* a publié, en 1902, un ouvrage très complet sur les *Teintures du coton*, ouvrage qui a reçu un très bon accueil dans la clientèle de cette société. Depuis cette époque, la série des colorants pour coton a continué à se développer (les couleurs Diamine et Immédiates principalement) et l'on a élaboré tant de nouveaux procédés et fait tant de nouvelles observations qu'il est devenu nécessaire de compléter l'ouvrage en question. C'est ce qui a engagé la Manufacture Lyonnaise à publier un 1[er] supplément qu'elle offre à sa clientèle sous la forme d'un élégant volume de 185 pages, orné d'un grand nombre d'échantillons teints.

Des tableaux synoptiques avec description des propriétés des produits facilitent le choix à faire des colorants les mieux appropriés pour chaque cas particulier.

Dans un chapitre spécial (pages 85 à 111) on trouvera traitée l'importante question de la teinture sur appareils mécaniques ; d'autres chapitres traitent de la teinture de la ramie, du jute, des fibres de coco et enfin de la soie artificielle.

Cet ouvrage fait grand honneur à la société qui l'a édité.

Signalons encore de la même maison un carnet d'échantillons montrant les nuances variées que l'on peut obtenir sur coton en flottes et en teinture directe avec les *couleurs immédiates*.

Nom du produit	Fabricant	Aspect du produit	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée			Solution dans l'acide sulfurique concentré
				d'acide chlorhydrique	de lessive de soude	de carbonate de soude	
Brun benzo MC	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et Cº	Poudre gris noir	Rouge brun	Précipite	Pas de changement, puis léger précipité	Pas de changement	Violette
Jaune Thiazol 3 G	»	Jaune brun	Jaune	Brune	Pas de changement	»	Brune
Jaune sulfone R	»	Poudre jaune Orange	Jaune	Précipite	Pas de changement	Pas de changement	Jaune
5 G	»	Jaune	Jaune	Brune et précipite	Brunit	Précipite	Jaune
Vert d'alizarine cyanine 3 G en pâte	»	Pate Verte	Vert jaune	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	Vert bleuâtre
Bleu pour laine soluble BL	»	Poudre violette	Bleu	Verdit légèrement	Violet rouge	Pas de changement	Vert
Bleu foulon brillant B	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Violet bleu	Bleu violet	Verte	Pas de changement, puis se décolore	»	Brun jaune
Oxydiaminogène FFG	»	Noir violacé	Bleu verdâtre	Violet bleu, puis précipite	Pas de changement, puis précipite	»	Violette
FF	»	»	»	»	»	»	»
Jaune solide diamine M	»	Poudre jaune orange	Jaune	Brunit et précipité en flocons bruns	Pas de changement puis précipité en flocons jaunes	Pas de changement, puis précipité en flocons jaunes	Violet rouge
Vert diamine CL	»	Poudre noire	Vert	Bleue puis précipite	Vert sale et précipite légèrement	Jaunit, puis précipite	Violet
Bleu anthracène au chrôme F	»	»	Violet rouge	Rougit	Pas de changement	Foncé	Bleu violet
Bleu marine acide A	»	Poudre violette	Violet bleu	Rouge jaunâtre	Devient légèrement plus violet	Devient légèrement plus violet	Brune rougeâtre
Azomarine 3B	»	Verte	»	»	Verdit et pâlit	Verdit et pâlit	Brun violet
B	»	»	»	»	»	»	»

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Méthode facile et rapide pour le dosage électrique du cuivre.

Par MM. **Th. W. Richard et H. Bisbee.**

(*Journal of the Chemical American Society*, **1904**, 530)

Pour obtenir une couche adhérente du cuivre précipité, facile à laver et à peser exactement, il est nécessaire que, pendant que le dépôt électrolytique se fait, il y ait suffisamment de cuivre ionisé à la surface de la cathode pour faire passer le courant de la solution à l'électrode. S'il n'y a pas suffisamment de cuivre présent, l'hydrogène, ou quelque autre cathion, emporte le courant et le dépôt devient spongieux ou impur. On peut discuter ce cas comme type caractéristique.

Maintenant quelles sont les conditions qui fixent la quantité de cuivre nécessaire au passage du courant ? Evidemment une des conditions est l'intensité du courant. A chaque solution, dans des conditions déterminées, correspond un maximum de courant qu'on ne doit pas dépasser. La rapidité avec laquelle se fait le dépôt dépend naturellement de l'intensité totale du courant. Un autre facteur est la surface de l'électrode sur laquelle a lieu le dépôt, car seul le cuivre qui est au voisinage immédiat de l'électrode peut être désionisé. Et, toutes conditions égales, plus la surface de l'électrode est grande, plus il y a de cuivre disponible. Il en résulte que la rapidité du dépôt, et par conséquent la force maximum du courant, dépend de cette surface. Donc, c'est la *densité du courant* ou l'intensité du courant, pour chaque unité de la surface, qui détermine si un cathion donné se déposera à l'état pur, toutes choses égales d'ailleurs. Burgen a indiqué ces conditions il y a bien des années.

Une autre condition essentielle qui agit sur la rapidité du dépôt qu'on peut obtenir est évidemment la concentration de la solution de cuivre ; car plus la solution sera concentrée, plus il y aura de cuivre présent à la cathode, prêt à se déposer. Etant donné que l'ionisation se produit rapidement, il est probable que tout le cuivre présent, non ionisé, peut transporter le courant. Les portions contiguës s'ionisent aussitôt que les parties ionisées sont enlevées.

Il est vrai que la différence de potentiel simple à la cathode, si elle était mesurable, serait une mesure approximative de la nature du dépôt, car cette différence de potentiel simple augmente quand la densité du courant dans un mélange dépasse la « puissance de transport » de l'ion le plus facile à déposer. Mais, ainsi qu'on le sait, la différence de potentiel simple serait au plus une indication approximative, étant donné qu'avec un métal seul elle varie de plusieurs dizaines de volts, suivant les différentes concentrations. En réalité, la différence de potentiel simple à la cathode n'est pas facile à mesurer dans les analyses actuelles. La différence totale de potentiel entre les électrodes (ou « Klemmspannung ») est la somme de cette quantité, la chute irrégulière de potentiel due à la résistance changeante et généralement inconnue de la solution, et du potentiel de l'anode qui à son tour dépend du mélange des anions présents et de la densité du courant à l'anode. D'où il résulte que cette différence totale de potentiel n'a pas de signification importante à moins d'avoir des données sur tous ces détails, et ils ne sont généralement pas fournis dans les descriptions des méthodes analytiques.

D'autre part on trouve facilement la densité du courant puisqu'elle est égale à la force du courant exprimée en ampères, divisée par la surface de la cathode qu'on exprime habituellement en décimètres carrés.

Ainsi toutes les conditions étant égales, la rapidité qu'on peut obtenir dans le dosage électrolytique augmente dans un rapport direct avec la surface de l'électrode et, approximativement, comme la concentration de l'électrolyse à analyser.

Toutefois il y a encore à prendre en considération la nature et la présence d'autres cathions. Ainsi, un courant de densité déterminée qui donnera un dépôt de cuivre parfaitement pur et d'une bonne cohésion quand il n'y a pas d'autres impuretés présentes que du zinc ou de l'acide, ce courant, dis-je, donnera un dépôt sérieusement souillé en présence d'un autre cathion tel que l'arsenic, dont le potentiel de dépôt est près de celui du cuivre. En outre, plus la concentration du cathion étranger sera grande, plus il y aura de danger à ce qu'il se dépose avec le cuivre.

Enfin, puisqu'il ne se dépose sur l'électrode que la substance qui est dans son voisinage immédiat et que la différence est lente, il est clair que l'agitation augmentera la rapidité du dépôt en présentant de nouvelles quantités de cuivre ionisé. Ces remarques ont été indiquées par Fœrster et Seidel (1) ; par Richards, Collins et Heimrod (2) etc.

Gooch et Medway (3) et Exner (4), travaillant sous la direction de E. F. Smith, ont montré combien on augmente la densité maximum du courant par l'agitation mécanique.

En résumé, les conditions essentielles qui déterminent la rapidité du dépôt sont : la surface de la cathode, la concentration de la solution, la nature des autres cathions présents et leur concentration, et la perméabilité de l'électrolyte à la circulation électrique.

La méthode décrite dans la présente note a été créée dans le but de tirer le plus d'avantages possible par la combinaison de deux de ces conditions, les autres étant déterminées par les conditions de l'ex-

(1) *Zeitschr. anorg. chem.*, XIV, 106 (**1897**).
(2) *Proc. Am. Acad.*, XXV, 131 (**1899**).
(3) *Am. J. Sci.*, (4), XV, 320 (**1903**).
(4) *Journ. Am. chem. Soc.*, XXV, 896 (**1903**).

périence. Les solutions analysées ne contenaient, en dehors du cuivre, aucun autre métal plus facile à dégager que l'hydrogène ; par conséquent, l'hydrogène servait de soupape de sûreté commode, empêchant la précipitation des autres métaux une fois que tout le cuivre s'est déposé. Il en résulte qu'il n'y avait à craindre qu'une intervention de l'hydrogène. La circulation dans le liquide n'était produite que par diffusion et par agitation automatique provenant du dégagement des bulles de gaz, à cause de la complication qu'aurait introduite une agitation mécanique.

L'ajustement des conditions variables consistait à diminuer le plus possible le volume de la solution et à augmenter autant qu'on le pouvait la surface où se déposait le métal. Ce résultat fut facilement obtenu en étendant la solution concentrée en une couche très mince entre deux électrodes de platine. La manière la plus commode pour réaliser ce dispositif consiste à se servir soit de deux creusets concentriques, l'espace compris entre eux contenant l'électrolyte, soit de plats creux. Pour éviter le contact entre les deux électrodes, on les sépare par un appareil en baguettes de verre très mince, ayant l'aspect d'un trépied en miniature renversé Pour les procédés ordinaires d'analyse où seulement une fraction de gramme du métal est précipitée, les creusets sont assez grands.

Dans nos essais, l'espace entre les creusets était de 5 millilitres (1) (5 centimètres cubes), et le liquide à analyser fut pris dans une solution type et très soigneusement mesuré avec une pipette d'Oswald (2), très précise, qui possédait ce volume. Pour empêcher les pertes par projection, on ajouta, à la surface de l'électrolyte, 1 millimètre de la meilleure huile de pétrole (3). Le creuset extérieur (la cathode) était relié par le procédé habituel. Le creuset intérieur (l'anode) était maintenu rempli d'eau distillée pour l'empêcher de flotter, et était relié à la source d'électricité par le simple contact d'un fil de platine. La partie immergée de la cathode était d'environ 33 centimètres carrés.

Dans nos expériences nous nous sommes servis, comme solution type, d'une solution de sulfate cuivrique. La solution était légèrement acidifiée pour empêcher la formation au début d'oxyde cuivreux. Si la surface de la cathode avait été de 100 centimètres carrés, on aurait pu employer un courant de 2 ampères (4). Mais la cathode n'ayant qu'un tiers de cette surface, on ne dut pas dépasser 0,7 amp. Au fur et à mesure que le cuivre se dépose, la solution devient tellement diluée, qu'à moins de diminuer la densité de courant, il se dégagera de l'hydrogène et le cuivre deviendra spongieux.

Comme la surface ne change pas, il est facile de diminuer la densité du courant en en diminuant la force. On trouve plus commode de donner, au courant au début une intensité, plus faible que le maximum, de telle sorte qu'un tiers du cuivre présent est précipité en 10 minutes ; puis de diminuer la force du courant à deux tiers de sa valeur primitive et en continuant à procéder ainsi, proportionnant la force du courant à la concentration, jusqu'à ce qu'il y ait suffisamment de cuivre précipité pour que le danger d'un dépôt spongieux soit passé. Si, dans la première analyse, on ne connaît pas approximativement le poids du cuivre, la seconde, en tout cas, peut être conduite de cette manière.

Dans le but de faire comprendre ce procédé, on peut donner le tableau suivant montrant les quantités calculées pour chaque période :

Période de *10 minutes chaque*	courant pour *chaque seconde*	poids calculé *de cuivre précipité*
1	0,60	0.118
2	0,41	0,081
3	0,27	0,063
4	0,19	0,037
5	0,12	0,024
6	0,08	0,016
Résidu encore en solution, précipité en 15 minutes par un courant de 0,06 ampère.		0,0126
Total de cuivre trouvé		0,3416

Le dépôt était très brillant et se lavait et séchait avec la plus grande facilité. L'électrolyse complète demandait seulement une heure trois quarts.

Voir comme table commode adaptée à de semblables calculs, Küster, *Log. Rechentafeln*, p. 45 (1904).

Quatre analyses successives, conduites de cette manière, ont donné les poids suivants de cuivre : 0,3416 ; 0,3418 ; 0,3415 ; 0,3416 ; moyenne, 0.3416.

La plus courte durée fut de 1 heure 1/4 pour le total.

Le même volume de solution type, étendu à 25 millilitres, donna comme moyenne, pour deux analyses, 0,3418. Mais il fallut 5 heures pour débarrasser complètement l'électrolyte de cuivre, alors qu'en solution concentrée il avait fallu quatre fois moins de temps. Il est facile de voir que toutes conditions égales, la durée de l'analyse est approximativement proportionnelle au volume de l'électrolyte.

La principale difficulté de cette méthode est l'ennui d'ajuster l'intensité du courant toutes les 10 minutes. Pour cette raison, il nous a semblé utile d'essayer un moyen qui soit automatique. Nous avons trouvé que ce résultat était facilement obtenu en employant un accumulateur à 1,9 volt, comme source de force électromotrice. La force électromotrice effective est naturellement la différence entre cette valeur et celle du couple oxygène-cuivre ; et comme cette différence diminue en même temps que la con-

---

(1) Le mot millilitre est employé ici au lieu du mot plus long centimètre cube, parce que l'étalon choisi au congrès international est le litre et non le décimètre cube. La différence entre les deux est légère, mais l'un est plus précis et plus court.

(2) Oswald-Luther. — *Phys. chem. mess.*, p. 135, 1902.

(3) Ce procédé a probablement été employé pour la première fois par Alberton Cushmann, dans des expériences sur l'électrolyse du nickel dans ce laboratoire

(4) Richard Collins and Heimrod. — *Proc. Am. acad.*, XXXV, p. 148 (1899).

centration de la solution de cuivre, la force du courant, et par conséquent sa densité, diminueront aussi [1].

Dans l'espèce, la diminution ne correspond pas exactement à la valeur demandée par la théorie, mais toutefois elle convient parfaitement. Les valeurs réelles des forces du courant étaient données à diverses périodes successives par un ampèremètre, à faible résistance, placé dans le circuit. Voici les chiffres donnés :

Au commencement 0,50 amp. ; au bout de 10 minutes 0,32 amp ; après 20 minutes 0,28 amp. ; au bout d'une heure 0,11 amp. ; après une heure et demie 0,03 amp Ce courant minimum fut maintenu pendant 3 heures jusqu'à la fin de l'électrolyse. En procédant de cette façon trois essais successifs de la méthode et de l'appareil ont donc donné 0,3416 gr. de cuivre brillant. Dans aucun essai il ne resta suffisamment de cuivre dans l'électrolyte résiduel pour obtenir un précipité avec le ferrocyanure même dans un cas spécial où la concentration en acide était 10 fois normale. Une concentration beaucoup plus forte en acide nitrique empêcherait probablement la précipitation de traces appréciables de cuivre.

Quoique les travaux plus récents de Gooch et Medway et ceux de Smith et Exner diminuent l'importance de cette méthode en tant que moyens d'obtenir une électrolyse plus rapide, néanmoins, certains analystes, désireux d'éviter les ennuis de l'agitation mécanique. pourront trouver cette méthode commode. En tout cas elle est intéressante au point de vue théorique, en ce qu'elle montre l'avantage qu'on peut obtenir en réunissant et ajustant de la façon la plus favorable des conditions essentielles.

Pour conclure, le contenu de cette note peut être résumé de la manière suivante :

En considérant les conditions nécessaires à la rapidité d'une électrolyse on voit que parmi les conditions essentielles, il y a la concentration de l'électrolyte et la surface de l'électrode.

Dans la méthode que nous avons décrite, nous nous sommes mis dans les conditions les plus favorables pour réaliser ces conditions. Le cuivre fut le métal employé. On diminue la force du courant à mesure que la concentration diminue. La durée est inversement proportionnelle à la concentration si la surface de l'électrode ne change pas.

Méthode pour le dosage rapide de l'acide borique.

Par **M. Milton F. Schaak.**

(*Journal of the Society of chemical Industry*, **1904**, p. 699.)

Jusqu'à ces derniers temps, le dosage de l'acide borique présentait de nombreuses difficultés. Ceci paraît dû principalement à ce fait qu'aucun de ses composés ne semble pas posséder les propriétés qui sont nécessaires pour une séparation satisfaisante ou pour un dosage gravimétrique.

On avait l'habitude, dans les adalyses minérales, de doser le bore indirectement, ou de déterminer tous les éléments du minéral et de calculer l'acide borique par différence.

On manquait aussi de méthodes pour le titrage de l'acide borique, jusqu'à ce que Thomson (*Journal of the Society of chemical Industry*, **1893**, p. 433) ait fait remarquer que l'addition de glycérine aux solutions augmentait à ce point l'acidité de l'acide borique que l'on pouvait titrer en se servant de la phénolphtaléine comme indicateur.

La méthode la plus en faveur pour le moment paraît être celle de Gooch (*American journ. of Science*, **1899**, p. 34, *Journ. of the Soc. of chem. Ind.*, **1887**, p. 385). Dans cette méthode on met en liberté l'acide borique par l'acide acétique, et on chauffe avec de l'alcool méthylique ; il se forme alors un éther borique triméthylé volatil, qu'on sépare complètement par distillation. On recueille ce qui a distillé sur un poids de chaux ou de tungstate de soude pesé qui décompose l'éther. L'acide borique se fixe, et après calcination on le dose par l'augmentation de poids. Bien que cette méthode paraisse très simple, néanmoins il faut procéder avec patience et beaucoup d'adresse si on veut avoir des résultats exacts.

La méthode de Berzélius, dans laquelle on sépare et on pèse le borofluorure de potassium, fut choisie, après essai des autres méthodes, par Thaddeeff (*Journ. of Soc. of chem. Ind.*, **1898**, p. 953) Il recommanda d'isoler l'acide borique en le distillant avec de l'acide sulfurique et de l'alcool méthylique, puis recueillant ce qui distille dans une solution aqueuse d'hydrate de potasse. On traite alors par de l'acide fluorhydrique, de l'acétate de potasse et de l'alcool pour séparer le borofluorure de potassium qui est alors pesé. Etant donné que le borofluorure n'est pas complètement insoluble dans ce mélange, on ne doit pas en attendre de très bons résultats ; en outre, les opérations sont ennuyeuses.

Partheil et Bose (*Berichte*, **1901**, p. 3611) ont proposé d'extraire l'acide borique de ses solutions aqueuses, au moyen de l'éther, dans un appareil spécial, et ensuite peser. L'extraction dure 18 heures et se complique facilement par la présence d'autres substances.

L'essai le plus récent pour un dosage gravimétrique de l'acide borique est celui de Mylius et de Messner (*Berichte*, **1904**, p. 397 ; *Journ. of the soc. of chem. ind.*, **1904**, p. 269) qui ont essayé de se servir de ce fait que l'acide borique possède des propriétés basiques et réagira sur certains acides Ils choisirent un composé de l'acide phosphorique, le phosphate de bore (PO^4Bo).

---

(1) Ce procédé a été employé depuis par Denso (*Zeisc. Electrochem.*, IX, p. 463, **1903**), et il est probable que d'autres aussi y ont pensé. Dans notre méthode, le procédé est très efficace à cause de la petite résistance de système électrolytique. Notre expérience fut faite en 1901.

Ils procèdent de la manière suivante. Une solution alcoolique aqueuse d'acide borique est traitée par de l'ammoniaque et de l'acide phosphorique, puis évaporée à sec et enfin chauffée dans une atmosphère de vapeur d'eau pour aider au départ de l'acide phosphorique en excès avant de peser à l'état de PO^4B. La méthode n'a pas encore été menée à bonne fin, car leurs résultats ne sont encore qu'approximativement justes.

Il est évident, d'après ce qui précède, que les méthodes en poids actuellement en usage ne permettent pas un dosage rapide de l'acide borique ; il faut donc avoir recours aux méthodes volumétriques.

On sait que les solutions aqueuses d'acide borique sont peu dissociables, et les alcalis ont une action incertaine en présence de phénolphtaléine comme indicateur, tandis que le méthylorange n'est pratiquement pas affecté et même des solutions d'acide borique libre agiront sur lui comme des corps neutres.

La remarque de Thomson, mentionnée plus haut, conduisit à l'emploi de la glycérine pour augmenter suffisamment ses propriétés acides pour permettre de le titrer en présence de la phénolphtaléine.

Depuis cette époque on a fait des recherches sur l'action de la glycérine sur l'acide borique, et il a été démontré que toutes les substances ayant des groupes hydroxyles agissaient plus ou moins fortement sur l'acide borique. Il est probable qu'il se forme des composés alcoylés qui sont largement dissociés dans le dissolvant, et qui, d'après la loi de l'action de la masse, ne sont stables que dans la solution concentrée de la substance réagissante ; il est donc nécessaire d'employer un grand excès de la base alcoylée relativement à l'eau présente.

La glycérine et la mannite sont les alcools polyatomiques les plus commodes pour le titrage indiqué.

Jones a démontré (*American journal of Science*, **1899**, p. 127) que les composés alcoylés avec la mannite agissent aussi énergiquement sur un mélange d'iodure de potassium et d'iodate qu'un acide minéral en mettant l'iode en liberté suivant la réaction.

$$5\,KI + IO^3K + 6\,BO^2H = 3\,I^2 + 6\,BO^2K + 3\,H^2O.$$

Il s'est servi de cette réaction pour en faire la base d'une méthode de dosage iodométrique de l'acide borique (*Journ. of the Soc. of chem. Ind.*, **1899**, p. 947.)

Jones s'est servi également d'un mélange d'iodure de potassium et d'iodate, en même temps que d'hyposulfite de soude pour neutraliser l'acide minéral libre dans une solution de borate, avant de titrer avec la mannite et la phénolphtaléine. La méthode n'a aucun avantage sur l'emploi du méthylorange pour indiquer le point de neutralisation et est plus compliquée, surtout dans sa méthode iodométrique.

Une solution d'acide borique dans l'alcool méthylique agit presque comme une solution aqueuse et ne peut être titrée qu'après l'addition d'un alcool polyatomique. Gladding (*Journ. of the amer. chem. Soc.*, **1898**, p. 288) a employé cette méthode pour doser ce qui a passé dans la distillation d'un borate avec de l'acide phosphorique sirupeux et de l'alcool méthylique.

L'application de cette méthode est plutôt limitée, étant donné que rien n'y est concentré pour opérer en présence de carbonates ou d'acides minéraux volatils.

L'application générale des méthodes pour la détermination de l'acide borique dans les minéraux est très nécessaire, ainsi qu'en présence d'autres substances. C'est dans le but d'indiquer différentes sources d'erreurs possibles que j'ai entrepris ce travail, ainsi que pour indiquer des méthodes permettant d'éliminer les substances gênantes et d'obtenir des résultats corrects.

De toutes les méthodes proposées jusqu'ici pour le dosage volumétrique de l'acide borique, il me semble que celle qui emploie le méthylorange comme indicateur de la mise en liberté de l'acide borique et l'addition subséquente de glycérine pour le titrage de l'acide en présence de la phénolphtaléine peut être comptée comme donnant de bons résultats rapidement, toutes les fois où le titrage doit avoir lieu en présence de substances ne réagissant pas. Nous pouvons donner un exemple de cette méthode généralement employée.

I. — On ajoute 1 à 2 gouttes de méthylorange à 50 centimètres cubes d'une solution de borax donnant 1 à 2 grammes de sel pour ces 50 centimètres cubes. On ajoute alors l'acide titré jusqu'à ce que tout l'acide borique ait été précipité et que l'indicateur ait donné la réaction acide. En présence d'un carbonate, on chauffe pendant un instant la solution acide avec un condenseur à reflux jusqu'à ce que l'anhydride carbonique soit parti. On refroidit la solution et on la rend exactement neutre au méthylorange. On ajoute alors une quantité de glycérine neutre égale largement à un tiers de la solution finale avec un demi-centimètre cube de phénolphtaléine. On termine alors avec de l'alcali titré exempt d'acide carbonique. Les calculs sont faits d'après l'équatiou suivante :

$$B^2O^3 + 2\,NaOH = 2\,BO^2Na + H^2O.$$

Les borates insolubles dans l'eau sont dissous, à froid ou avec un condenseur à reflux, dans l'acide chlorhydrique dilué et traité comme plus haut.

Cette méthode ne donnera pas de résultats exacts en présence de sels d'aluminium, car quand la solution sera neutre au méthyl orange, elle contiendra de l'alumine libre. Cette alumine se combinera avec l'alcali quand on titrera avec la glycérine et la phénolphtaléine et sera comptée comme acide borique. Le fer aussi est gênant quand il est en grande proportion, car il masque la coloration des réactifs colorés. On ne connaît aucune combinaison d'indicateurs qui puisse remédier à cet inconvénient et pour éviter ces erreurs, il est nécessaire de se débarrasser de l'alumine et du fer avant de titrer.

La plupart des minéraux qui contiennent de l'alumine contiennent aussi de la silice en petite quantité et quand on essaie d'enlever l'alumine par les carbonates alcalins, il se forme des borates insolubles, aussi cette méthode n'est pas satisfaisante pour enlever les éléments gênants.

J'ai trouvé que, quand on ajoute, dans une solution contenant de l'acide borique libre avec de l'alumine et des sels de fer, du carbonate de baryte en excès, tous les sels de fer et l'alumine sont précipités et peuvent être séparés par filtration. Une petite portion seulement de l'acide borique réagira sur le carbonate de baryte en donnant du borate qui passera dans la solution et sera décomposé par une addition d'acide. Sur cette observation, j'ai basé la méthode suivante :

II. — Une certaine quantité de la substance est placée dans une fiole avec un excès d'acide chlorhydrique dilué et pour la dissoudre, on la chauffe avec un condenseur à reflux. Après refroidissement, la solution est amenée à un volume déterminé et puis filtrée. 100 centimètres cubes du filtrat, ce qui peut représenter environ 2 à 4 grammes de substance, sont amenés à neutralité au méthylorange, par de l'alcali. On ajoute alors 2 à 3 grammes de carbonate de baryte, on chauffe pendant une demi-heure au bain-marie, on laisse refroidir, on amène à 200 centimètres cubes et on filtre. La solution est alors exempte de substances gênantes et peut être titrée comme en I.

Cette méthode s'applique bien pour l'essai rapide des divers composés naturels de borate de chaux, tel que la colemanite et la pandermite qui contiennent habituellement de petites quantités d'alumine, de silice, de fer, de magnésie et de gypse.

Dans les cas où il est utile d'avoir l'acide borique libre dégagé d'autres substances avant de titrer, j'ai trouvé, d'après mes recherches, qu'on peut opérer, par distillation avec l'alcool méthylique, d'une manière rapide et exacte, et qu'on peut empêcher l'action des acides minéraux volatils et de l'anhydride carbonique.

L'étude des propriétés du méthylborate montre qu'il est, de suite, décomposé en ses éléments au contact de l'eau. Ce fait conduit à l'introduction d'eau dans le ballon récipient, ce qui amène la formation d'acide borique libre et rend minimum les pertes à cet endroit. Cela conduit à penser également que l'emploi de l'acide sulfurique concentré et l'exclusion de l'eau pendant la distillation, nous débarrassera de toute action hydrolytique et assurera ainsi une plus grande rapidité de distillation.

Ainsi qu'il a déjà été dit, les solutions d'acide borique dans l'alcool méthylique peuvent être titrées comme les solutions aqueuses. Toutefois, quand il s'y trouve des acides minéraux ou de l'anhydride carbonique, on ne peut pas les éliminer comme dans les solutions aqueuses.

J'ai reconnu que les acides minéraux peuvent être neutralisés dans la partie distillée de la solution méthylalcoolique, par de l'alcali, et cela avant le titrage de l'acide borique en présence de la glycérine, en se servant de méthylorange ou de papier à réactif rouge congo. Ce papier est sensible à 0,1 c. c. d'acide N/5 dans 100 centimètres cubes d'alcool méthylique. Les acides organiques qui pourraient gêner sont facilement chassés de la substance. On peut se débarrasser de l'anhydride carbonique en chauffant la substance avec de l'acide sulfurique avant la distillation.

III. – L'appareil à distiller peut être facilement arrangé de la manière suivante : Pour faire la décomposition, on se sert d'une fiole de Kjeldahl à large col de 200 centimètres cubes On ferme cette fiole par un bouchon muni de trois tubes dont l'un relie la fiole à un condenseur, de manière à empêcher, pendant la distillation, le départ de l'acide liquide. Un autre tube est relié à un appareil fournissant un courant de vapeur d'alcool méthylique qui, aboutissant au fond de la fiole, agite le liquide et ainsi évite les soubresauts. Le troisième tube sert à introduire l'alcool méthylique nécessaire pour faire le mélange avec la substance et l'acide sulfurique. On peut le munir d'un robinet et d'une soupape pour égaliser la pression si c'est nécessaire. Le ballon-récipient qui est relié au condenseur est muni d'une burette de Mohr.

Pour le dosage, une portion de la substance pulvérisée, séchée, est placée dans un tube long, étroit et percé. On vide alors le tube dans la fiole à décomposer en veillant à ce qu'aucune parcelle ne reste collée au col de la fiole. On repèse le tube vide et la différence donne le poids de la substance employée.

On ajoute à la substance une quantité d'acide sulfurique suffisante pour faire une pâte claire, puis on chauffe légèrement la fiole pour chasser l'anhydride carbonique ou les autres acides volatils, puis on laisse refroidir.

On met environ 60 centimètres cubes d'eau dans le ballon-récipient et on s'arrange de façon à ce que le tube reliant au condenseur plonge dans l'eau. On remplit d'eau aussi la burette de Mohr qui est fixée après le récipient formant bouchon. On met alors la fiole refroidie, contenant la substance et l'acide sulfurique, en communication avec l'appareil fournissant la vapeur d'alcool méthylique et avec le condenseur. Tous les joints doivent être étanches et ne pas laisser rentrer d'air.

On met alors la distillation en train en ajoutant dans la fiole, d'un seul coup, l'alcool méthylique froid, environ vingt fois la quantité d'acide sulfurique libre présent. On fait alors passer les vapeurs d'alcool méthylique dans la fiole jusqu'à ce que tout l'acide borique ait passé dans le récipient.

Pendant la distillation, on chauffe la fiole à une température suffisante pour que le volume de l'alcool méthylique ajouté ne change pas sensiblement.

La distillation sera généralement complète en 30 minutes. On peut alors enlever le récipient, en mettre un autre et recommencer pour vérifier qu'il n'y a plus d'acide borique.

L'eau de la burette de Mohr est alors ajoutée à ce qui a été distillé, et alors on neutralise s'il y a lieu, avec de l'alcali, au moyen du papier au rouge congo ou au méthylorange. On termine alors le titrage après avoir ajouté la glycérine et la phénolphtaléine comme dans I.

Quand on emploie de l'alcool méthylique pur et si on prend soin que le mélange, dans la fiole contenant l'iode sulfurique, se concentre, alors on peut obtenir des résultats exacts même en présence de grande quantité de chlorures et de carbonates. S'il y a du fluor en grande quantité, il faut s'en débarrasser avant de distiller. Les borates indécomposables par l'acide sulfurique concentré, sont traités avant la distillation, par des méthodes de fusion convenables.

Les résultats suivants, d'essais de divers échantillons de borates de chaux du commerce, serviront à montrer la valeur des trois méthodes. La méthode I a donné de mauvais résultats sauf avec de la colemanite qui était exempt des impuretés dont nous avons parlé plus haut.

Substances	Méthodes I B^2O^3 %	II B^2O^3 %	III B^2O^3 %
Colemanite (impure)	41,20	40,70	40.68
» »	33,12	32,46	32,34
» »	34,61	34,12	34,00
» »	40,00	34,31	38,38
» (cristal transparent	50.71	50,70	50,78
Pandermite (impure)	27,81	27,24	27,10
» »	44,14	44,00	43,86

Dosage du cyanure utile

Par **M. J.-E. Clennel.**

(*Engineering and Mining journal*, **1904**, p. 514.)

La puissance de dissolution pour l'or et l'argent d'une solution de cyanure dépend d'autres facteurs que la quantité de cyanures simples pour cent qu'elle contient. La quantité de métal précieux qui se dissoudra, dépendra, dans n'importe quel cas particulier, des considérations suivantes : *a*) durée du contact ; *b*) quantité du dissolvant par rapport au métal à dissoudre ; *c*) température ; *d*) condition physique du métal sur lequel on agit ; *e*) nature des corps en présence, par exemple, présence ou absence d'autres substances attaquables par les cyanures ; *f*) quantité et nature des autres sels contenus dans la solution, dont les uns peuvent accélérer et d'autres retarder l'action des cyanures ou qui peuvent être eux-mêmes des dissolvants ou des précipitants des métaux précieux ; *g*) quantité d'oxygène dissous dans la solution ; *h*) dimension et forme du récipient (ceci ayant surtout de l'importance au point de vue de l'entrée ou de la suppression de l'air) ; *i*) mode d'application de la solution ; c'est-à-dire par percolation, agitation, etc.

Il a été démontré que, jusqu'à un certain point, le cyanure double de potassium et de zinc est un dissolvant de l'or, bien que beaucoup moins efficace qu'un cyanure simple pour d'égale quantité de cyanogène.

Les ferrocyanures et les ferricyanures peuvent aussi, dans certaines circonstances, agir directement.

L'acide cyanhydrique est aussi un dissolvant possible. Dans ces cas-là, et surtout dans celui de $ZnKCy^4$, on n'est pas bien sûr que l'action ne soit pas due, ainsi que l'a supposé T.-K. Rose [1], à une dissociation du composé avec mise en liberté de cyanure. Des expériences [2] faites avec soin semblent démontrer que le cyanogène n'est pas un dissolvant de l'or.

Les recherches de Maclaurin [3] et d'autres ont démontré que l'efficacité d'une solution pure dépend de la quantité d'oxygène dissous aussi bien que sur la quantité pour cent de cyanure et, en fait, quand on vient à comparer des solutions de diverses concentrations toutes choses égales d'ailleurs, il y a une certaine concentration qui donne un maximum d'effet. Ainsi une solution à 0,25 % a dissous l'or et l'argent plus rapidement qu'une autre plus forte ou plus faible. Ce résultat semble montrer, de ce fait, que plus la solution de cyanure est concentrée, moins l'oxygène se dissout de telle sorte que les conditions les plus favorables pour permettre à la réaction suivante de se produire

$$4\,KCy + 2\,Au + O + H^2O = 2\,KAuCy^2 + 2\,KOH$$
$$4\,KCy + 2\,Ag + O + H^2O = 2\,KAgCy^2 + 2\,KOH$$

sont obtenues avec ce degré particulier de concentration. De 0,1 à 0,25 %, l'efficacité des solutions parait constante. Il en résulte que, la simple détermination du cyanure libre ne nous donne aucun renseignement sur l'efficacité d'une solution, à moins de faire entrer en ligne de compte d'autres considérations. En effet, une solution à 1 % pourrait avoir moins d'effet qu'une solution à 0,1 %.

Dans beaucoup de cas, une méthode exacte et rapide, permettant d'essayer le pouvoir dissolvant d'une solution (dans des conditions données), serait d'une grande valeur. Malheureusement, il n'existe aucune méthode sûre et nous sommes obligés de nous rabattre sur des essais comparatifs d'extraction qui, en réalité, deviennent des traitements expérimentaux du minerai ou matière à examiner, dans lesquels on se rapproche aussi exactement que possible des conditions de l'exploitation.

Toutefois, on essayé plusieurs méthodes, basées sur la rapidité de dissolution de petites quantités de métal introduites dans le liquide à examiner. Nous allons en donner un aperçu.

Le terme « cyanure utile » (ou peut-être mieux activité dissolvante), peut être défini de la manière suivante :

« Deux solutions peuvent être considérées comme ayant même activité dissolvante quand un même volume de chacune dissout dans le même temps, la même quantité de métal précieux dans les mêmes conditions. » Si nous prenons une solution quelconque comme étalon (mettons, par exemple, une solu-

(1) *Metallurgy of gold*, p. 398
(2) *Proceedings, Institution of Mining and metallurgy*, vol. VI, p. 120.
(3) *Journal of the chemical Society*, vol. LXVII.

tion à 0,25 % de cyanure de potassium pur dans de l'eau distillée bien aérée), nous pourrons représenter par 100 le poids de l'or qu'elle dissout et alors les quantités dissoutes par d'autres solutions pourraient être exprimées par les termes d'un pourcentage de cette solution. Ainsi si P_1 et P_0 sont les poids dissous par une solution donnée et par la solution type, alors l'activité dissolvante serait exprimée par

$$100 P_1 \div P_0.$$

Il est clair que cette formule ne peut être employée que dans le cas de certaines conditions et qu'on ne peut faire de comparaison que si les points essentiels sont les mêmes dans les différents essais.

Des essais faits en immergeant des petites spirales pesées d'or et d argent, pendant des intervalles de temps égaux, respectivement dans la solution à essayer et dans des solutions étalons de différentes forces et déterminant la perte de poids dans chaque cas, ont donné des résultats variés et discordants (1), étant donné qu'il est pratiquement impossible d'obtenir des conditions uniformes. En outre, de semblables résultats ne pourraient être appliqués en toute sûreté pour estimer l'efficacité des solutions pour d autres cas (tels que, par exemple, pour le traitement d un minerai spécial).

J'ai expérimenté dernièrement une méthode pour comparer l'activité dissolvante de solutions capables de donner des résultats de quelque valeur, avec relativement peu d'ennuis et un temps raisonnablement court. On pourrait exécuter six essais ou plus en l'espace d'une heure environ.

On prépare une solution de chlorure d'or par la dissolution d'or métallique pur dans l'eau régale. On évapore à sec au bain-marie, on dissout dans l'eau pure en amenant à un volume déterminé. Une bonne concentration commode est de 0.5 mgr. par centimètre cube. On prépare un certain nombre de fioles exactement semblables et on verse dans chacune d'elles un même volume de la solution de chlorure d'or (mettons 10 centimètres cubes). Quelques gouttes d'une solution concentrée d'acide sulfureux sont versées dans chaque fiole, dont on fait alors bouillir le liquide jusqu'à ce qu'il n'y ait pas d'odeur de gaz sulfureux. Tout l'or sera précipité en poudre fine et les conditions, pour chaque fiole, seront aussi identiques que possible. Ajouter à chaque fiole quelques centimètres cubes d'une solution N/10 d'hydrate de soude de façon à ce que le liquide de chaque fiole devienne légèrement alcalin. Refroidissez et ajoutez aux fioles des volumes égaux des solutions à comparer (il devra être fait au moins deux essais avec de l'eau distillée). On agite alors les fioles, par intermittences, pendant 15 minutes et l'or qui reste est recueilli sur des filtres, lavé une fois ou deux avec de l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de cyanure. On sèche, sur des soucoupes en porcelaine, les filtres en papier au bain de sable (ou d'une autre manière quelconque commode), on les enveloppe dans une feuille de plomb et on coupelle. Les boutons d'or obtenus sont pesés et on obtient l'activité dissolvante par le calcul. La quantité d'or dissoute est égale au poids du bouton provenant de l'essai à l'eau distillée moins le poids du bouton de l'essai avec la solution à essayer. Cette méthode n'introduit aucun corps étranger sauf de petites quantités de chlorures et de sulfates alcalins ainsi que de l'hydrate de soude qui, tous, sont sans action et, en outre, pratiquement en même quantité dans tous les essais.

Méthode volumétrique pour l'estimation de fulminate de mercure

Par **M. Henry W. Brownsdon.**

(*Chemical News.*, **1904**, 303.)

L'emploi de la solution de thiosulfate de sodium comme agent dans la décomposition du fulminate de mercure fut, pour la première fois, porté à ma connaissance par M. George Smith, directeur de l'usine de fulminate de Nobel, à Polmont, et c'est avec l'intention de l'adopter dans ce laboratoire que j'ai eu l'occasion de faire des recherches sur la nature de la réaction. Mon travail, dans cette direction, est, cependant, jusqu'à présent incomplet et, en ce moment, je ne désire que faire mention d'une application analytique, qui ne fut qu'un résultat d'à côté.

Lorsque le fulminate de mercure est décomposé par l'excès de solution de thiosulfate de sodium, la solution en résultant a une réaction alcaline, et la détermination de la quantité d'alcali ainsi formé offre une méthode volumétrique facile et prompte pour l'estimation du fulminate de mercure.

Méthode. — La seule solution nécessaire est celle de l'acide sulfurique approximativement N/10.

On pèse 0.04 gr. à 0,05 gr. de fulminate de mercure pur, préparé par la dissolution du produit commercial ordinaire (1 molécule) dans la solution du cyanure de potassium pur (1 molécule en précipitant le fulminate de mercure de la solution du sel double au moyen de l'acide nitrique dilué, en lavant plusieurs fois par décantation et finalement en filtrant au papier jusqu'à l'exemption complète d'acide ; on sèche alors à 80° jusqu'à 90°, on pèse dans un flacon de 100 centimètres cubes contenant environ 50 centimètres cubes d'eau ; puis on ajoute 1 gramme de thiosulfate de sodium pur, on agite bien le flacon jusqu'à dissolution totale du fulminate, le volume monte ensuite à 100 centimètres cubes. Des portions de 25 centimètres cubes sont retirées au moyen d'une pipette de 25 centimètres cubes et titrées à l'acide après addition d'une goutte d'orange de méthyle. Cela permet à l'acide de tomber, goutte par goutte, de la burette ; en agitant tout le temps le liquide à titrer, on obtient qu'aucune portion ne devienne localement acide. On répète cette opération lors de trois pesages distincts, en prenant la moyenne. Ainsi on obtient la valeur de 1 centimètre cube H^2SO^4 en grammes de fulminate.

---

(1) J.-S. Maclaurin. — *Journal of the chemical Society*, vol. LXVII, **1895**, p. 199.

Dans l'application à la détermination du fulminate de mercure dans les compositions de la capsule à percussion ou détonateur, une précaution est nécessaire à savoir que la quantité du fulminate dans la portion pesée de composition ne doit pas excéder 0,05 gr., autrement les résultats tendent à être faibles par suite de l'alcali dégagé dans la réaction avec le sulfure d'antimoine finement divisé. Pour la composition de capsule à percussion contenant 15 à 20 % de fulminate, il faut un poids de 0,25 gr., tandis que pour un détonateur contenant 35 à 40 % de fulminate, un poids de 0,12 gr. suffit.

La quantité ci-dessus de la composition de capsule, ainsi que de celle de détonateur, est pesée dans un flacon de 100 centimètres cubes contenant environ 50 centimètres cubes d'eau avec 1 gramme de thiosulfate de sodium pur, le contenu bien agité jusqu'à ce qu'on soit sûr que tout le fulminate est décomposé (1 1/2 à 2 minutes). Le flacon est alors rempli jusqu'au point 100 centimètres cubes, le contenu mélangé et filtré au papier sec plié dans un flacon sec. Des portions de 25 centimètres cubes sont alors titrées comme ci-dessus. Pour assurer l'exactitude, on fait une expérience préliminaire *grosso-modo*, puis deux déterminations consécutives, d'après deux pesages séparés, la moyenne des deux derniers étant considérée comme résultat.

On ne laissera pas reposer les solutions mais on les titrera aussitôt que possible, après avoir ajouté le thiosulfate puisque, passé un certain temps, des réactions secondaires se produisent qui neutralisent l'alcali, ce qui donne de faibles résultats

Voici les quelques résultats typiques obtenus par l'application de cette méthode à des compositions contenant un poids déterminé de fulminate.

Avec beaucoup d'attention, il est possible d'estimer le poids de fulminate jusqu'à ± 0,0001 gr., une erreur qui est inférieure à 0,1 %, si l'on cherche le pourcentage de fulminate dans la composition. Je continue ce travail et espère pouvoir donner sous peu un rapport plus complet sur la réaction en même temps que sur son action relative à la composition des fulminates, un point sur lequel la décomposition par le thiosulfate et le sulfite de sodium semble jeter une grande lumière.

Poids de fulminate trouvé	Poids du fulminate pris	Poids de Sb^2S^3	Poids de $KClO^3$	H^2SO^4 (1 cent. cube = 0,00832 gr. fulminate)	
				premier titrage	deuxième titrage
grammes	grammes	grammes	grammes	centimètres cubes	centimètres cubes
0,0329	0,0328	0,05	0,05	1,00	0,98
0,0482	0,0483	0,05	0,05	1,45	1,45
0,0462	0,0462	0,05	0,05	1,40	1,38
0,0424	0,0425	0,10	0,10	1,25	1,30
0,0457	0,0458	0,10	0,10	1.35	1,40

C'est avec le plus grand plaisir que je signale l'amabilité des directeurs de la Kings Norton Metal C° limited qui m'ont entouré de toutes les commodités nécessaires à l'exécution de ce travail.

Détermination et séparation électrolytique de l'or.

Par **M. Sarah P. Miller.**

(*Journal of the American chemical Society*, p. 1255, **1904**.)

Le but de ces recherches était de déterminer les conditions favorables au dépôt de l'or :
a) Dans du cyanure de potassium.
b) En présence d'acide phosphorique.
c) Dans du sulfure de sodium.
Et de se servir des résultats obtenus pour le séparer de divers autres métaux.

A. — Détermination dans une solution de cyanure

On ajoute 10 centimètres cubes d'or à une solution de 1 gramme de cyanure de potassium dans 150 centimètres cubes d'eau. Le précipité d'or obtenu ainsi est bien adhérent et se dépose directement sur les parois de la capsule de platine formant cathode.

Or introduit	Cyanure	Eau	Courant ND_{100} =	Volts	Température	Temps	Or trouvé
0,1275 gr.	1,0	150 c. c.	0,15 à 0,20	3,0 à 3,7	65°	1 heure	0,1275
0,1275 gr.	1,0	150 »	0,20 à 0,30	3,5 à 4,0	65°	1 »	0,1277

Dans l'espoir des séparations qui pourraient être faites, on fit une série d'expériences avec la même électrolyte que plus haut mais avec un courant de faible pression et de peu de force pour arriver à sa-

voir quelles étaient les conditions où tout l'or se déposerait avec le minimum de pression et de force de courant.

La meilleure température pour le dépôt du métal varie de 55° à 65°. Dans les solutions froides, l'or ne se dépose pas aussi rapidement et même avec le plus petit ampérage et le plus petit voltage essayés, il ne se précipita pas du tout. Une température supérieure à 75° empêche aussi le dépôt jusqu'à un certain point. Les résultats sont les suivants.

Nos	Or introduit	Cyanure de Potassium	Eau	Courant ND_{100} =	Volts	Température	Temps	Or trouvé
			cent. cubes	Ampères			heures	
1	0,1291	1,0	150	0,07-0,09	1,8-2,0	75°	2 1/2	0,1288
2	0,1291	1,0	150	0,04-0,06	1,8 2,0	68°	2 1/2	0,1293
3	0,1291	1,0	150	0,02 0,15	1,8-2,8	60°	2	0,1294
4	0,1291	1,0	150	0,03-0,20	2,0 3.0	65°	2 1/2	0,1290
5	0,1291	1,0	150	0,11-0,04	2,5	61°	2	0,1291
6	0,1291	1,0	150	0 03-0,02	1.8	70°	2 1/2	0,1290
7	0,1291	1,0	150	0,04-0,02	1.5	65°	2 1/2	0,1292

Les expériences 1, 2 et 3 du tableau ne donnèrent rien au bout d'une heure de courant ND_{100} = 0,015 ampères et 1,6 volts.

On remarqua aussi qu'un courant de ND_{100} = 0,02 ampères et 1,8 volts, bien que suffisants pour déterminer un dépôt d'or, laissait les dernières traces dans la solution. On le démontrait en traitant la solution ainsi qu'il vient d'être dit pendant 3 heures, puis on élevait le niveau du liquide. Après une heure, comme il ne se précipitait plus rien, on siphonait le liquide, on remplaçait l'électrolyte par de l'eau, on interrompait le courant, ensuite on lavait à l'eau chaude, à l'alcool, à l'éther et on séchait dans un dessiccateur et enfin on pesait. Au lieu de 0,1291 gr. d'introduit, on trouva *a)* 0,1260 gr. et *b)* 0,1259 gr. de métal. Toutefois, ainsi que le montrent les expériences 6 et 7, un courant de 1,8 volts avec 0,02-0,04 ampères pendant 1 heure 1/2, puis augmenté de façon à maintenir le voltage à 1,8, précipite tout l'or.

La méthode indiquée plus haut, pour le traitement des dépôts métalliques, fut suivie dans toutes les expériences à moins d'indication spéciale. En outre, dans tous les cas (excepté ceux mentionnés) l'or fut déposé directement sur le platine et, après la pesée, dissous au moyen de l'introduction dans la capsule de platine d'une solution très diluée de cyanure de potassium (0,5 gr. dans 150 centimètres cubes d'eau). On mettait alors en communication la capsule avec l'anode d'une batterie donnant un très faible courant (0,2 ampères et 5 volts) en employant un fil de cuivre pour relier à la cathode.

Rapidité de précipitation de l'or dans une solution de cyanure double. — Dans une série d'expériences faites dans le but de déterminer la rapidité de la précipitation de l'or dans le cyanure double, on fit une solution contenant 0,1236 gr. d'or, 1 gramme de cyanure de potassium et on dilua à 125 centimètres cubes. On fit agir un courant de ND_{100} = 0,03 ampères et 2,5 volts. On chauffa l'électrolyte à 50° avant de faire passer le courant.

Au bout d'un quart d'heure, l'or ne s'était pas encore déposé.
Au bout d'une demi-heure, le dépôt pesait 0,0006 grammes.
Au bout de 45 minutes, le dépôt était de 3 milligrammes.
Au bout d'une heure, le dépôt était de 5,1 mgr.
Au bout de 75 minutes, le dépôt était de 8,3 mgr.
Au bout d'une heure et demie, 41,8 mgr.
Au bout d'une heure 45 minutes, 104,7 mgr.
Après deux heures et quart, 123,6 mgr.
Après 2 heures 1/2 123,6 mgr. ou 0,1236 gr.

Parmi les métaux qu'on n'a pas encore séparé facilement de l'or, nous mentionnerons le fer, le cadmium, l'argent, le plomb et le mercure.

Or et fer. — On prit une quantité de sel de Mohr en quantité telle qu'il contienne 0,1300 gr. de fer métal. On le dissout dans 10 centimètres cubes d'eau, on filtre la solution immédiatement dans 3 grammes de cyanure de potassium, on chauffe et on filtre rapidement — ce procédé assure la présence de tout le fer à l'état ferreux. A cette solution brun foncé on ajouta 10 centimètres cubes de chlorure d'or contenant 0,1286 gr. d'or métallique et le tout fut dilué à 125 centimètres cubes.

On fit quatre expériences avec 0,1286 gr. et introduit, 0,1300 gr. de fer introduit, 3,0 gr. de cyanure de potassium et 125 centimètres cubes, les résultats furent :

	Courant ND_{100} =	Volts	Température	Temps	Or trouvé
1	0,13 — 0,36 amp.	2,3 — 3,0	65°	2 h. 1/2	0,1284
2	0,06 — 0,11 »	2,3 — 3,0	froid	la nuit	0,1285
3	0,17 — 0,30 »	2,9 — 3,0	64°	3 heures	0,1285
4	0,11 — 0,12 »	2,2 — 3,0	froid	la nuit	0,1284

Il fut démontré, par diverses expériences, qu'un courant de ND_{100} = 9,05-0,11 ampères et 1,7-2,3 volts,

les autres conditions étant celles indiquées, ne précipitait pas complètement l'or. On trouvait 0,1261 gr. pour 0,1286 gr. introduits.

Dans les quatre expériences citées plus haut, l'or était précipité complètement exempt de fer.

Or et cadmium. — On n'a pas encore essayé la séparation de ces métaux dans un électrolyte de cyanures alcalins. On essaya une série d'expériences dans les conditions les plus variées, mais les résultats furent négatifs.

Or et argent. — On opéra sur une solution de 0,1195 gr. de nitrate d'argent à laquelle on ajouta 1 gramme de cyanure de potassium et 2 grammes d'hydroxyde de potassium et amenée à 125 centimètres cubes.

On traita de même une solution de 0,1667 gr. de chlorure d'or et 1 gramme de cyanure de potassium avec 2 grammes d'hydroxyde de potassium.

Argent seul (0,1195 gr.)	Or seul (0,1667 gr.)
Toute la nuit (froid)	Toute la nuit (froid)
ND_{100} = 0,009 à 0,015 ampères et 1,6 à 1,8 volts	ND_{100} = 0,01 ampère et 1,6 volts
= Argent trouvé 0,1190 gr.	= Aucun dépôt
Chauffé de 45° à 50°	Chauffé de 45° à 50°
ND_{100} = 0,01 à 0,02 ampères et 1,5 à 1.75 volts	ND_{100} = 0,015 ampères et 1,6 volts
= Argent trouvé 0,1191	= Pas de dépôt

Avec un courant de ND_{100} = 0,025 à 0,03 ampères et 2 à 2,5 volts, 0,1579 gr. d'or se déposèrent.

Avec ces faits comme base on essaya la séparation de l'or et de l'argent

Le problème consistait à obtenir, autant que possible, une grande force de courant à très basse pression. Dans le but de réaliser cette relation entre l'intensité et la tension du courant, on fit varier les électrodes de diverses manières. Soit relativement au rapport de leurs dimensions, soit à leurs distances. On fit en outre varier dans l'électrolyte le cyanure et la potasse caustique.

Le chlorure d'or employé contenait 0,1200 gr. de métal dans 10 centimètres cubes ; on prit 2 grammes de cyanure de potassium. Le nitrate d'argent contenait 0,1199 gr. d'argent métal ; il y avait 2 grammes de potasse caustique et la solution était amenée à 125 centimètres cubes.

1re *Expérience.* — A 5 heures du soir, la solution précitée fut soumise à l'action d'un courant ND_{100} = 0,02 ampères et 1,5 volts. Un dépôt parfaitement blanc se manifesta presque aussitôt. Le lendemain matin, le courant donnait 0,01 ampère et 1,4 volts et il n'y avait pas trace de métal déposé sur la capsule servant de cathode.

2e *Expérience.* — Même électrolyte que dans l'expérience précédente, la température fut maintenue à 45°. Le courant ND_{100} = 0,02 ampères et 1,45 volts occasionna d'abord une précipitation de métal. Au bout d'un quart d'heure, le courant tomba à 0,015 ampères et 1,3 volts, et alors le dépôt formé s'est redissous. Le courant fut augmenté à 0,025 ampères et 1,5 volts et le dépôt métallique commença. Après 2 heures on augmenta le niveau du liquide. Il ne sembla pas y avoir de nouveau dépôt de métal ; toutefois, en portant le courant à 0,03 ampères et 1,8 volts de nouvelles quantités de métal étaient précipitées. Au bout d'une 1/2 heure le courant fut arrêté (après avoir siphonné l'électrolyte et l'avoir remplacé par de l'eau) et le dépôt traité comme d'habitude, quand le dépôt était d'une seule couleur jaune pâle. Son poids était de 0,1973 gr., le liquide ne contenait plus d'argent, donc environ 0,0774 gr. d'or avaient été précipités.

3e *Expérience.* — Même électrolyte que dans les deux précédentes. Le courant était 0,015 ampères et 1,6 volts pendant 2 heures. On prit alors la capsule et, après lavage, etc., on pesa. Il s'était déposé 0,0935 gr. d'argent pur (77 %) exempt d'or.

4e *Expérience.* — Le dépôt obtenu pesait 0,2003 gr. et avait une couleur jaune pâle. Au début, le courant était de ND_{100} = 0,02 ampères et 1,4 volts. Au bout de 2 heures, il fut porté à 0,025 ampères et 1,7 volts et maintenu là pendant une 1/2 heure. Il n'y avait plus trace d'argent dans la solution, il avait donc dû se déposer 0,0804 gr. d'or.

Dans une autre expérience, qui donna des résultats semblables à ceux des expériences 2 et 4, on mit en évidence les effets du changement de température. On fit à froid un commencement de dépôt d'argent avec un courant de 0,015 amp. et 1,45 volts. Une couche blanche uniforme recouvrait la capsule. Une heure après ce dépôt avait disparu. Quand le dépôt apparut de nouveau, on chauffa. Il disparut de nouveau en très peu de temps, le thermomètre marquait alors 78°. La couche réapparut au refroidissement et se maintint entre les températures de 45° à 55°.

Pour tous ces essais, on se servit d'une capsule de platine de 175 centimètres cubes de capacité pour cathode et d'une grande spirale de platine de 7 centimètres de diamètre comme anode.

On essaya diverses quantités de cyanure et de potasse caustique : 1 gramme de cyanure de potassium, 2 grammes de potasse caustique ; 3 grammes de cyanure de potassium, 2 grammes de potasse caustique et 4 grammes de cyanure de potassium, 2 grammes de potasse caustique.

Dans tous les cas les résultats furent les mêmes ; il n'y eut pas de séparation. Si un courant assez faible pour donner de l'argent exempt d'or était employé, plus de 80 % de l'argent restait dans la solution. Quand un courant assez fort était employé pour précipiter le reste de l'argent, des quantités d'or variables étaient entraînées avec l'argent.

On fit ensuite l'essai d'un changement d'électrodes en même temps qu'on faisait varier le rapport du cyanure à la potasse caustique.

La capsule de platine sus-indiquée servit d'anode et une gaze de platine fut la cathode (5 × 10 centimètres). Dans une autre expérience ce fut la gaze qui fut l'anode et la capsule, la cathode.

On employa aussi deux lames de platine (5 × 10 centimètres). Celle reliée à l'anode était enroulée et maintenue par un fil de platine ; l'autre entourait la première, étant à égale distance de tous ses points. Un vase de bohême contenait la solution dans laquelle plongeait les électrodes.

Quand tout l'argent était précipité, on y trouvait invariablement de l'or. Dans certains cas le dépôt était de couleur parfaitement blanche ; mais traité par l'acide nitrique on s'apercevait que l'argent recouvrait une légère couche d'or. Toutefois, le plus souvent le dépôt était d'une couleur jaune pâle et quand on le traitait par l'acide nitrique l'or paraissait être une légère pellicule recouvrant l'or. Dans quelques cas les deux métaux semblaient s'être déposés ensemble et en conséquence étaient intimement combinés dans le dépôt.

On essaya aussi l'expédient qui consiste à recouvrir préalablement le platine de la cathode d'une couche, mais sans meilleur succès, même après avoir fait tous les changements indiqués plus haut.

On n'obtint aucun résultat pour la séparation du mercure de l'or dans une solution de cyanure ou dans une solution contenant un cyanure et un hydroxyde alcalin.

B. — Détermination dans une solution de phosphate

Une solution contenant 10 centimètres cubes de chlorure d'or (contenant 0,1286 gr. d'or métal), 20 centimètres cubes de phosphate disodique (poids spécifique, 1,028 gr.) et 5 centimètres cubes d'acide phosphorique (p. s. 1,35 gr.), fut amenée à 125 centimètres cubes et chauffée à 65° avant de faire passer le courant. On électrolysa avec un courant de ND_{100} = 0,07 amp. et 1 ou 2 volts. Après 1 heure 1/2 on éleva le niveau du liquide et le courant fut porté à ND_{100} = 0,12 amp. et 2,5 volts. Il n'y eut pas d'autre dépôt de métal.

Le dépôt était brun et une partie se détacha au lavage à l'alcool et à l'éther. Le courant avait été évidemment trop fort.

On fit d'autres expériences avec un courant plus faible. Les dépôts obtenus étaient plus compacts, plus adhérents, on employait de l'eau chaude pour les lavages ; le dépôt n'était pas d'une belle couleur jaune. Il y avait des points noirs sur le dépôt. En les pesant on les trouva tous trop forts d'environ 0,0008 gr.

La recherche du phosphore dans le dépôt ne donna pas de résultat.

Une solution de phosphate disodique et d'acide phosphorique libre, fut électrolysée, mais ne donna aucun dépôt.

En chauffant la capsule contenant le dépôt en la passant plusieurs fois dans la flamme du bunsen, on a un dépôt d'or jaune brillant.

Un dépôt pesant 0,0858 gr. fut traité de cette façon et pesait après la première chauffe 0,0847 gr., après la seconde 0,0846 gr. et après la troisième 0,0846 gr. La quantité d'or introduite était 8,0849 gr. La légère calcination, ainsi que le montrent les trois pesées, ne fut pas suffisante pour volatiliser l'or en aucune façon L'excès de poids était probablement dû à des traces de matières organiques dans le phosphate disodique ou dans l'acide phosphorique.

Dans le tableau suivant les 5 numéros contenaient 20 centimètres cubes de phosphate disodique (poids spéc. 1,028 gr.), 5 centimètres cubes d'acide phosphorique (poids spéc. 1,35) et 125 centimètres cubes de solution.

Nos	Or introduit	Temps	Température	Courant ND_{100} =	Volts	Or trouvé avant calcination	Or trouvé après calcination
		heures		Ampères			
1	0,0849	2	60°	0,02-0,015	1,0-1,8	0,0855	0,0847
2	0,0849	2	67°	0,02	2,0-2,0	0,0857	0,0848
3	0,1196	3	60°	0,03	1,0 2,0	0,1204	0,1197
4	0,1188	2	64°	0,02-0,04	1,0-2,0	0,1196	0,1187
5	0,1188	2	60°	0,02-0,03	1,0-2,0	0,1192	0,1185

Tous ces dépôts étaient parfaitement adhérents et exempts de phosphore et étaient, après avoir été chauffés, d'un jaune brillant.

Séparations dans une solution de phosphates. Or et cadmium. — On employa du sulfate de cadmium contenant 0,1107 gr. de cadmium. Dans tous les cas, la solution fut primitivement chauffée à 50-60° avant de faire agir le courant. On employa du phosphate disodique (poids spéc., 1,028) et de l'acide phosphorique dans la proportion de 4 centimètres cubes du premier pour 10 centimètres cubes du second ; 30 centimètres cubes du premier et 8 centimètres cubes du second et enfin 20 centimètres cubes du premier et 5 centimètres cubes du second Cette dernière proportion fut la plus employée. D'ailleurs dans tous les cas les résultats ont paru satisfaisants.

Dans le dépôt d'or on ne trouva aucune trace de cadmium ou de phosphore, le dépôt était compact, adhérent et d'aspect très brillant après chauffe. Dans le cas des solutions de phosphate, on n'a lavé les précipités d'or qu'à l'eau chaude.

Divers essais contenant tous 1107 gr. de cadmium et amenés à 125 centimètres cubes ont donné les résultats suivants :

Or introduit	Température	Temps	Courant	Volts	Or trouvé après chauffage
	Degrés	Heures	Ampères		
0,1188	60	4	0,02-0,03	1,0-2,2	0,1190
0,1696	65	4 1/2	0,02	1,0-1,7	0,1697
0,1188	55	5	0,02	1,1-2,0	0,1187
0,1448	66	5	0,03	1,0-2,0	0,1450
0,2448	66	4	0,02	1,0-1,8	0,1447

Or et fer. — Le sulfate d'ammonium ferrique fut employé ; il contenait 0,1100 gr. de fer dans 10 centimètres cubes. La solution totale était de 125 centimètres cubes et la température de 52°. On prit 40 centimètres cubes de phosphate disodique et 10 centimètres cubes d'acide phosphorique toujours de même poids spécifique que plus haut. On introduisit 0,1188 gr. d'or.

Le courant envoyé d'abord avec ND_{100} = 0,03 à 0,06 ampères avec 1,2 à 2,0 volts ne précipitait pas les dernières traces d'or. Dans le n° 1 on a trouvé 0,1163 gr. d'or pour 0,1188 d'introduit ; pour le 2, on a 0,1168 gr. et pour le 3, on a 0,1155 gr au lieu de 0,1188 gr. dans chaque.

On augmenta alors la solution qui fut portée pour tous à 150 centimètres cubes et le courant fut augmenté pendant la dernière 1/2 heure. Les résultats obtenus furent alors plus satisfaisants. Il y avait donc dans tous ces essais 0,1188 gr. d'or introduit, 0,11 gr. de fer. Les résultats furent :

Nos	Temps	Température	Courant ND_{100} =	Volts	Or trouvé après chauffage
	heures	Degrés			
1	6	63	0,02-0,16	1,0-3,6	0,1182
2	6	67	0,02-0,17	1,0-3,0	0,1190
3	5	62	0,02-0,08	1,0-2,7	0,1189
4	5	62	0,02-0,08	1,0-2,7	0,1189
5	5	62	0,02-0,08	1,0-2,5	0,1187
5	5	63	0,02-0,10	1,0-2,7	0,1185

Dans les nos 1 et 2 l'or n'était pas parfaitement adhérent. On diminua la force du courant et dans les nos 3, 4 et 5, le dépôt était parfaitement adhérent, d'une couleur brillante jaune après la chauffe et exempt de fer et de phosphore.

Or et zinc. — On a employé le sulfate de zinc (= 0,1150 gr. de zinc), 10 centimètres cubes de chlorure d'or, 30 centimètres cubes de phosphate disodique et 6 centimètres cubes d'acide phosphorique ; amené à 150 centimètres cubes et électrolysé. Résultats :

Or employé	Zinc employé	Temps	Température	Courant ND_{100} =	Volts	Or trouvé après chauffe
		heures	Degrés			
0,1148	0,1150	3 1/2	66	0,03	1,8-2,0	0,1151
0,1148	0,1150	3	61	0,03-0,04	1,0-2,0	0,1145
0,1117	0,1150	2	69	0,03 0,05	2,0-2,5	0,1113
0,1117	0,1150	2	69	0,03-0,05	2,0-2,5	0,1114
0,1117	0,1150	2	67	0,04	2,0-2,5	0,1115

On ne trouva pas de zinc dans le métal précipité.

Or et cobalt. — Après de nombreux essais on s'aperçut que la séparation s'effectuait plus facilement dans des solutions plutôt diluées. En conséquence, on électrolysa une solution de chlorure d'or, avec 30 centimètres cubes de phosphate disodique, 6 centimètres cubes d'acide phosphorique et du nitrate de cobalt contenant 0,1200 gr. de cobalt et amenée à 150 à 200 centimètres cubes. Résultats :

Or employé	Cobalt employé	Temps	Température	Courant	Volts	Or trouvé après chauffe
		Heures	Degrés	Ampères		
0,1219	0,1200	1 1/2	53	0,03-0,04	1,2-2,0	0,1216
0,1219	0,1200	4	55	0,04	1,2-2,3	0,1214
0,1219	0,1200	3	60	0,03-0,04	1,1-2,0	0,1217
0,1237	0,1200	2 1/2	78	0,03	0,8-1,8	0,1235
0,1237	0,1200	3	58	0,04-0,08	1,1-2,2	0,1238
0,1237	0,1200	2	66	0,04	1,1-2,00	0,1236
0,1237	0,1200	2	52	0,03-0,06	1,1-2,00	0,1239
0,1237	0,1200	2	58	0,03-0,35	1,1-2,00	0,1235

Le cobalt n'était pas précipité.

Or et nickel. — On électrolysa du nitrate de nickel contenant 0,1200 gr. de ce métal, 40 centimètres cubes de phosphate disodique, 6 centimètres cubes d'acide phosphorique, 10 centimètres cubes de chlorure d'or contenant 0,1236 gr. de ce métal avec les résultats suivants :

Température	Temps	Dilution	Courant	Volts	Or trouvé après chauffe
Degrés	Heures		Ampères		
55	4	150	0,04 0,07	0,8-2,4	0,1232
68	4	150	0,04-0,06	1,0-2,2	0,1236
22	3	175	0,03-0,06	1,0-2,0	0,1239
60	2	175	0,03-0,06	1,0-2,0	0,1233

L'or déposé ne contenait pas trace de nickel.

Or et cuivre. — L'électrolyte contenait du sulfate de cuivre (= 0,1200 gr. de cuivre), 40 centimètres cubes de phosphate disodique, 10 centimètres cubes d'acide phosphorique et 10 centimètres cubes de chlorure d'or (= 0,1188 gr. d'or, amené à 125 centimètres cubes.

On fit agir pendant la nuit, sur cette solution, un courant ND_{100} = 0,03 ampères et 2 volts à froid pendant une nuit. Le poids du dépôt était 0,2047 gr., alors qu'on avait introduit que 0,1188 gr. Du cuivre s'était déposé avec l'or.

Dans un second essai avec le même électrolyte, mais avec un courant de ND_{100} = 0,02 ampères et 1 volt, à une température de 54° et au bout de 3 heures, le dépôt était 0,1112 gr. d'or exempt de cuivre pour 0,1188 gr. d'or introduit. Ce même courant ne put toutefois précipiter les dernières traces d'or de la solution.

Dans toutes les précipitations d'or dans une solution de phosphate on se servit d'une capsule de platine de 175 à 200 centimètres cubes de capacité pour cathode et d'une spirale de platine pour l'anode. Les dépôts ne furent lavés qu'avec de l'eau distillée froide et chaude, après avoir siphoné le liquide et l'avoir remplacé par de l'eau. Ils furent chauffés doucement, soit en passant plusieurs fois la capsule dans la petite flamme d'un bunsen, soit en mettant la capsule sur un plat en fer chaud.

C. — Détermination dans une solution de sulfure de sodium

Une solution de 150 centimètres cubes contenant 0,1276 gr d'or et 15 centimètres cubes de sulfure de sodium de 1,19 de poids spécifique chauffé à 61° fut électrolysée par un courant de 0,1 ampère et de 0,1 à 0,2 ampères avec 2,4, 3 volts. En 2 heures on eut un dépôt (1) de 0,1272 gr. et (2) de 0,1277 gr. d'or.

Au chlorure d'or on ajouta 50 centimètres cubes d'eau, puis le sulfure de sodium et on chauffa doucement jusqu'à éclaircissement de la liqueur, puis on amena à 150 centimètres cubes et on fit l'électrolyse. Le dépôt d'or était parfaitement adhérent et d'une couleur jaune brillante, ayant l'aspect d'un métal poli.

On peut effectuer la séparation de l'or d'avec l'arsenic, le molybdène, le tungstène en observant la marche indiquée pour la détermination de l'or dans une solution de sulfure de sodium.

La séparation de l'or et du mercure et de l'étain n'a pas été effectuée.

Sur la détermination du manganèse par le procédé au persulfate.

Par **M. H. Sudert.**

(*Zeitschrift fur angewandte Chemie*, **1904**, p. 422.)

Incité par le travail de M. G. von Knorre sur la détermination du manganèse en présence du fer (*Zeits. f. angew. Ch.*, **1903**, n° 38), j'ai effectué une série de déterminations de manganèse en présence du fer, en précipitant le manganèse par le persulfate d'ammonium, comme l'indique Knorre. Je constatais tout d'abord que la méthode de Knorre (transformation du manganèse en persulfate, décomposition par ébullition de ce sel, dissolution du peroxyde formé par l'eau oxygénée et contre titrage au permanganate de l'excès de ce réactif) donne d'excellents résultats. Je me suis alors efforcé de la simplifier et de la rendre applicable aux déterminations rapides. On pouvait ainsi créer une méthode d'analyse permettant d'obtenir rapidement des résultats exacts, sans présenter les inconvénients des procédés volumétriques de Hampe et de Volhard. C'est à ce titre que j'estimais défectueuse la solubilisation longue et ennuyeuse, proposée par Knorre, avec de l'acide sulfurique additionné d'acide nitrique, la filtration qui suit cette opération et la neutralisation par l'ammoniaque de l'excès d'acide. Voici comment mes expériences m'ont permis de simplifier ces points.

Knorre indique que la présence des nitrates n'a pas d'influence fâcheuse, je fis donc dissoudre les copeaux de fer à analyser dans de l'acide nitrique. La dissolution est ainsi plus rapide et plus sûre que dans l'acide sulfurique, car on juge avec certitude de la fin de la dissolution, ce qui n'est pas toujours le cas quand on emploie l'acide sulfurique. De plus, on peut supprimer la filtration, la solution étant déjà absolument limpide, et l'on n'a qu'à diluer fortement avec de l'eau.

On peut aussi supprimer la neutralisation par l'ammoniaque ; des essais parallèles m'ont prouvé que l'acide nitrique en excès n'est pas gênant si l'on observe les conditions indiquées ci-dessous. Suivant

les indications de Knorre, on ajouta alors du persulfate d'ammonium et de l'acide sulfurique et l'on fit bouillir fortement pour transformer le persulfate de manganèse et décomposer le persulfate d'ammonium en excès. On ajoute au liquide, refroidi à la température ordinaire, une quantité déterminée d'eau oxygénée de titre connu, le peroxyde de manganèse se dissout facilement et l'on titre au permanganate l'excès d'eau oxygénée.

Ledebur a décrit l'une des méthodes de Knorre dans son « Leitfaden fur Eisenhüttenlaboratorien » ; c'est celle dans laquelle on filtre le précipité de peroxyde qu'on dissout ensuite dans du sulfate ferreux. A ce sujet, il dit que le précipité est d'autant plus pauvre en oxygène qu'une plus forte quantité de composés carburés du fer ont passé en solution. Je n'ai pas constaté le bien fondé de cette remarque avec des fers dont la teneur en carbone atteignait 1,2 %, mais j'ai toujours obtenu de bons résultats en opérant comme je viens de l'indiquer. On a ainsi, en outre, l'avantage sur la méthode de Knorre décrite par Ledebur d'éviter la filtration ennuyeuse du peroxyde de manganèse. Le graphite séparé a cependant une action nuisible et doit être séparé par filtration. L'analyse d'un échantillon de ferro-manganèse à 82 % de manganèse montra aussi l'avantage de la dissolution par l'acide nitrique ; on arriva ainsi à solubiliser tout le manganèse, ce qui n'était pas possible par le traitement à l'acide sulfurique.

Nous avons effectué la détermination suivante par le procédé que nous venons de décrire : nous avons dissous dans 50 centimètres cubes d'acide nitrique bouillant 4 grammes d'un échantillon de fer renfermant, d'après l'analyse gravimétrique, 0,60 % Mn, dosé à l'état de MnS et 0,66 % de carbone. L'acide avait comme densité 1,2, l'opération se faisait dans un erlenmeyer de 1 litre de capacité. Le liquide fut dilué, sans filtration préalable, avec 400 centimètres cubes d'eau, puis additionné de 40 centimètres cubes d'acide sulfurique ($d = 1,18$) et de 50 centimètres cubes de solution de persulfate à 120 grammes au litre. Après une 1/2 heure de vive ébullition, le contenu du ballon fut refroidi et l'on ajouta au liquide 15 centimètres cubes d'une eau oxygénée dont 10 centimètres cubes équivalaient à 9,4 cc. de la solution de permanganate. L'équivalence de ces solutions doit être mesurée journellement, le titre de l'eau oxygénée variant rapidement.

Après dissolution complète du peroxyde de manganèse, on employa 5,2 cc. de permanganate pour neutraliser l'excès d'eau oxygénée. Un centimètre cube $KMnO^4$ valait 0,00577 gr. Fe. Le titre avait été établi au moyen de sulfate double de fer et d'ammonium pur, le titre en manganèse est donc :

$$0,00577 \times \frac{55}{112} = 0,00577 \times 0,491 = 0,00283,$$

15 centimètres cubes H^2O^2 = 14,1 cc. $KMnO^4$. L'excès de H^2O^2 = 5,2 cc. $KMnO^4$. Le MnO^2 équivaut à 14,1 — 5,2 = 8,9 cc. de permanganate. Le fer contient donc :

$$\frac{8,9 \times 0,002833 \times 100}{4} = 0,62\ \%\ \text{Mn}.$$

Nous avons effectué les mêmes déterminations sur une série d'échantillons de fer et nous en donnons ci-dessous quelques-unes à titre d'exemple.

Carbone %	Manganèse		Carbone %	Manganèse	
	pesé comme MnS %	dosé au persulfate %		pesé comme MnS %	dosé au persulfate %
0,73	0,59	0,61	0,71	0,61	0,64
0,75	0,62	0,63	0,40	0,81	0,83
0,40	0,97	0,98	0,74	0,40	0,43
0,40	0,84	0,88	0,27	0,85	0,88
0,90	1,42	1,45	0,11	0,48	0,50
0,07	0,05	0,04	0,10	0,50	0,51
0,06	0,27	0,28	0,15	0,46	0,48
1,14	0,51	0,53	0,14	0,47	0,49
0,73	0,58	0,62	1,20	0,20	0,20
0,62	0,62	0,65			

La méthode de Knorre présente les avantages suivants sur celles de Hampe et Volhard :

1° On évite le dégagement désagréable de chlore de la méthode de Hampe.

2° Toute l'analyse s'effectue dans le même récipient, on évite ainsi les erreurs provenant des transvasages et des filtrations.

3° Le point final de la titration est net et facile à reconnaître, ce qui n'est pas toujours le cas quand on opère par la méthode de Volhard.

4° Les analyses sont rapides et ne nécessitent pas une grande attention.

La méthode est donc très recommandable aux industriels.

Une exception doit être faite si le fer renferme du tungstène. Les essais effectués jusqu'ici n'ont pas donné de bons résultats dans ce cas, mais nous les poursuivons.

Sur la séparation du calcium et du magnésium.

Par **M. C. Stolberg.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, p. 741.)

On a étudié et publié jusqu'ici les méthodes les plus diverses pour séparer le calcium du magnésium.

Rose cite, dans son Manuel, la méthode de Phillips et Cooper (*The quarterly Journal*, VII, 392) qui consiste à précipiter simultanément le magnésium et le calcium à l'état de carbonates, à laver à l'eau chaude et à traiter ensuite par l'acide sulfurique. On chasse l'excès d'acide sulfurique en portant lentement au rouge, on pèse, on fait digérer avec une solution saturée de gypse pour dissoudre le sulfate de magnésium, puis on pèse le sulfate de calcium résiduel. Le magnésium est donné par différence.

Je me suis beaucoup occupé de ce procédé, et j'ai reconnu qu'il est entaché d'une cause d'erreur qui fait que son emploi doit être absolument abandonné.

Le filtre sur lequel on lave les sulfates avec la solution de gypse s'en imprègne naturellement, et l'on ne peut éliminer le réactif puisqu'alors on dissoudrait aussi le sulfate de chaux précipité.

A ce même sujet, Rose dit aussi :

« La solution chlorhydrique de calcium et de magnésium est traitée par l'acide sulfurique, puis additionnée d'alcool jusqu'à constituer un esprit-de-vin faible. Le sulfate de calcium se précipite alors quantitativement, tandis que le sulfate de magnésium reste en solution. »

Mais Finkener, dans la 6e édition, revue par lui, du Manuel de Rose, ajoute ce qui suit :

« La séparation de la magnésie et de la chaux, grâce à l'emploi d'acide sulfurique dilué et d'alcool, a été reconnue impossible à la suite de nombreux essais. Le sulfate de chaux n'est précipité quantitativement que lorsqu'on ajoute au liquide aqueux une fois, ou mieux une fois et demie son volume d'alcool ; il est alors fortement mélangé de sulfate de magnésie. Quand on ajoute au liquide aqueux son volume d'alcool, non seulement la quantité de sulfate de magnésie précipitée est considérable — souvent plus de 5 % — mais encore il reste du sulfate de chaux en dissolution. Avec 1 1/2 volume d'alcool la précipitation de la chaux est complète, mais celle de la magnésie est encore plus forte que dans le cas précédent ; celle ci est du reste plus faible si l'on laisse reposer longtemps le mélange. »

Rose lui-même préconise du reste la méthode dite à l'oxalate, le procédé généralement employé maintenant.

Comme on le sait, la base de la méthode est la suivante : On précipite la chaux, en solution renfermant du chlorure d'ammonium et un peu d'ammoniaque libre, par de l'oxalate d'ammonium, le magnésium reste en solution. On filtre et on le précipite dans le filtratum à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

La pratique a fait, au cours des ans, subir des modifications importantes à cette méthode.

C'est ainsi qu'autrefois on transformait l'oxalate de chaux en carbonate en calcinant avec précaution et qu'on pesait comme tel. Mais si l'on chauffe un peu trop rapidement au début, l'expérience montre qu'il se sépare un peu de carbone. La combustion de celui-ci est difficile et la température qu'elle exige transforme en oxyde une partie du carbonate. Il faut donc humecter à diverses reprises le résidu avec du carbonate d'ammonium et chauffer ensuite avec précaution.

Mais, comme il est difficile de régler la température de telle sorte qu'il ne reste pas d'oxalate et qu'il ne se forme pas d'oxyde, Fritzche (*Zeits. anal. Chem.*, III, 177) a proposé de calciner fortement l'oxalate en oxyde et ce jusqu'à poids constant avant de le peser définitivement. Ce procédé demande moins de temps et donne des résultats si exacts qu'il est employé partout actuellement.

Frésenius (analyse quantitative) rend attentif au fait que les sels neutres de magnésium exercent une influence dissolvante sur l'oxalate de calcium. Leessen et Sauhay (*Lieb. Ann.* XCIX, 31 ; C, 38) confirment ce fait en ajoutant que tous les sels neutres des bases du groupe de la magnésie exercent la même action si l'on n'a pas soin d'employer un fort excès d'oxalate d'ammonium.

Wittstein (*Zeit. anal. Chem.*, II, 318) a publié un long mémoire sur le même sujet. Il a aussi constaté que les solutions neutres de magnésium dissolvent l'oxalate de chaux et que la présence d'un excès d'oxalate d'ammonium réduit ce phénomène au minimum. Ce n'est que lorsque la solution renferme passablement plus de magnésium que de calcium qu'il faut abandonner la méthode à l'oxalate pour recourir au procédé à l'acide sulfurique et à l'alcool.

Chizynski (*Zeit. anal. Chem.*, IV, 348) rappelle que Longchamp (*Ann. chimie.*, XII, 255) avait déjà trouvé que l'oxalate de chaux renferme toujours du magnésium si, au lieu de filtrer immédiatement le précipité, on le laisse déposer pendant 24 heures. Frésenius (*loc. cit.*) signale aussi ce point.

Chizynski part donc d'une solution chlorhydrique des deux métaux, il l'évapore, dissout les chlorures dans de l'alcool concentré et fait digérer avec un excès d'acide sulfurique concentré. Après quelques heures on filtre, lave avec de l'alcool à peu près absolu pour éliminer l'acide sulfurique, puis avec de l'alcool à 35-40 %.

Malheureusement, cet auteur ne donne que trois analyses qui toutes ont été effectuées sur les mêmes quantités de calcium et de magnésium.

Frésenius reconnaît qu'il y a toujours un peu de magnésium précipité avec l'oxalate de calcium, même lorsqu'on emploie les quantités voulues d'ammoniaque de chlorure et d'oxalate d'ammonium ; il conseille donc de dissoudre l'oxalate précipité dans de l'acide chlorhydrique, de recommencer la précipitation et d'ajouter le filtratum au liquide précédent riche en magnésium. C'est aussi l'avis de Cossa (*Zeit. anal. Chem.*, VIII, 141).

Offinger (*Zeit. anal. Chem.*, VIII, 556) part des chlorures. Il les chauffe dans un courant d'oxygène

sec. La teneur en chlore du chlorure de magnésium est réduite à un minimum avec formation d'oxyde. Le chlorure de calcium reste inaltéré. On reprend par l'eau et on précipite le calcium par le carbonate d'ammonium. On répète l'opération pour éliminer les dernières traces de magnésium.

Offinger propose cette méthode surtout pour les cas où le magnésium est en excès. Comme il ne donne aucune analyse à l'appui, j'aurais passé son mémoire sous silence, s'il n'insistait, comme Finkener, sur les inconvénients du procédé à l'acide sulfurique et à l'alcool.

Hager (*Zeit. anal. Chem.*, III, 254) tente d'éviter la précipitation partielle du magnésium en filtrant rapidement à froid, au moins dans l'intervalle d'une heure après la précipitation par l'oxalate.

Mes essais pratiques m'ont montré que l'on obtient toujours ainsi un filtratum trouble et qu'il faut répéter plusieurs fois la filtration, de sorte qu'on dépasse presque toujours le temps fixé par Hager. Je trouvais aussi que l'oxalate de calcium renfermait du magnésium et que, d'autre part, le phosphate ammoniaco-magnésien n'était pas exempt de calcium.

On trouve, dans la littérature, d'autres méthodes de séparation basées sur les solubilités différentes des combinaisons du calcium et du magnésium dans les solutions de sucre, la glycérine, etc. Elles n'ont trouvé aucun emploi et nous les passerons sous silence (Cf. Bernard et Ehrmann, *Zeit. anal. Chem.*, XIX, 191. Weyl, *ibid.*, XXI, 561).

Si donc on considère les travaux faits sur le sujet, on constate que la méthode à l'oxalate apparaît comme la meilleure.

En fait, elle donne de très bons résultats si l'on observe les règles suivantes :

1) Emploi de solutions fortement diluées.
2) Addition d'une quantité suffisamment forte de chlorure d'ammonium.
3) Précipitation à l'ébullition avec un grand excès d'oxalate d'ammonium.
4) Filtration au bout de 12 heures.
5) Dissolution du précipité dans l'acide chlorhydrique et reprécipitation par la même méthode.

Mes expériences ont porté sur une solution de chlorure de calcium renfermant 0,0080 gr. Ca = 0,0112 gr. CaO par centimètres cube et sur une solution de sulfate de magnésium renfermant 0,001185 gr. Mg = 0,01215 gr. $MgSO^4$ $7H^2O$ par centimètre cube.

On opérait comme il suit :

On mélangeait des quantités exactement mesurées des deux solutions, on diluait fortement avec de l'eau, on ajoutait une bonne quantité de chlorure d'ammonium, puis un léger excès d'ammoniaque. On portait alors à l'ébullition, on ajoutait un grand excès d'oxalate d'ammonium et on laissait déposer 12 heures. On décantait le liquide surnageant, on lavait plusieurs fois à l'eau bouillante par décantation. Finalement on jetait le précipité sur un filtre et on lavait à fond à l'eau. On redissolvait alors le précipité dans de l'acide chlorhydrique et l'on recommençait la précipitation.

On séchait à 105° le précipité dans son filtre, puis on séparait ce dernier et on le calcinait à part sur un fil de platine. Le précipité et les cendres du filtre étaient alors chauffées durant 45 minutes sur un petit brûleur, puis calcinées au chalumeau jusqu'à poids constant dans un creuset de platine.

Les filtrata et les eaux de lavage étaient réunis concentrés au bain-marie et additionnés d'ammoniaque. On précipitait ensuite avec du phosphate disodique pur, on filtrait après 24 heures et on lavait à fond le précipité avec de l'ammoniaque diluée. Le précipité était alors traité comme l'oxalate de calcium mais dans un creuset de porcelaine.

Dans les cas où le pyrophosphate de magnésie n'était pas d'un blanc pur, on l'humectait, après refroidissement de quelques gouttes d'acide azotique, on chauffait doucement puis on calcinait au chalumeau à poids constant.

Les analyses suivantes, effectuées de cette façon, montrent l'exactitude de la méthode.

Numéros	Ca employé	Ca trouvé	Mg employé	Mg trouvé
1	0,2400	0,2399	0,01185	0,01187
	Erreurs	— 0,04 % Ca	+ 0,14 % Mg	
2	0,1600	0,1596	0,01185	0,01187
	Erreurs	— 0,22 % Ca	+ 0,14 % Mg	
3	0,0400	0,0400	0,2370	0,2372
	Erreurs	∓ 0,0 % Ca	+ 0,15 % Mg	

Ce n'est qu'après beaucoup d'exercice que je suis arrivé à obtenir des résultats aussi concordants. Un des gros inconvénients de la méthode est qu'il faut attendre longtemps avant qu'on puisse retraiter l'oxalate de chaux.

Je me décidais donc à chercher un autre procédé qui fût aussi exact.

Dans les essais que j'ai effectués dans cette voie, c'est la méthode à l'acide sulfurique et à l'alcool qui tient la première place. La difficulté principale en est que le sulfate de magnésium ne se dissout pas aussi facilement qu'on paraît l'admettre dans l'alcool. On est obligé d'additionner assez fortement d'eau ce dissolvant et l'on risque alors de solubiliser des quantités notables de sulfate de calcium.

Ce fait était sûrement connu de tous les chimistes qui ont étudié la question. Néanmoins, il règne une grande incertitude sur ce point, comme le montrent les expressions : alcool pas tout à fait absolu, à peu près absolu, dilué, modérément dilué, etc. Or, dans la méthode de séparation du magnésium et du calcium par l'acide sulfurique et l'alcool, la concentration du dissolvant est la condition la plus importante.

Je vais montrer qu'on peut obtenir d'excellents résultats en modifiant ce procédé.

J'effectuais d'abord systématiquement une série d'essais préliminaires. On additionnait de 1, 2, 3,...

10 centimètres cubes d'alcool absolu une solution aqueuse renfermant 3,40 gr. $MgSO^4 + 7H^2O$ dans 10 centimètres cubes. Dans tous les cas il se sépara immédiatement du sulfate de magnésium.

De même on employa un alcool absolu additionné de 10, 20, 30... 80 volumes pour cent d'eau. Ce n'est qu'avec l'alcool à 40 % d'eau que la précipitation du magnésium cessa de se produire, mais seulement lorsqu'on ne dépassait pas la limite volumes égaux d'alcool et de solution saturée de sulfate de magnésium.

Le sulfate de magnésium anhydre ne se dissolvait pas complètement dans un alcool de ce titre, même à l'ébullition.

D'un liquide alcoolique à 80 % d'eau, il se séparait aussi, au bout de quelque temps, du sulfate de magnésium.

Une série analogue d'essais fut faite avec une solution aqueuse saturée de sulfate de calcium ; le résultat fut qu'avec de l'alcool à 10 volumes % d'eau, liquide impropre à la dissolution du sulfate de magnésium, il passe de la chaux en solution. Il semblait donc impossible d'arriver à une séparation exacte par ce procédé.

Mais une nouvelle série d'expériences, effectuées avec de l'alcool méthylique, donna le résultat cherché. La solution saturée de sulfate de magnésium n'était pas précipitée, il ne se produisait un léger trouble qu'au bout de plusieurs heures. Par contre, le sulfate de calcium n'était pas précipité aussi complètement que par l'alcool éthylique absolu.

Il était donc tout indiqué de combiner les deux alcools, et de nouveaux essais me conduisirent à la méthode suivante.

On mélange les solutions non diluées de chlorure de calcium et de sulfate de magnésium dans une capsule en platine, on ajoute un excès d'acide sulfurique et on évapore au bain-marie, on continue ensuite avec précaution l'évaporation au bain de sable jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide sulfurique.

Enfin, pour éliminer tout excès de ce réactif, on chauffe à feu nu.

Si l'opération est bien menée, le résidu est neutre et exempt de chlore. On ajoute alors de l'eau, de façon à former une dissolution concentrée de sulfate de magnésium, mais un léger excès d'eau ne présente pas d'inconvénient.

Le mélange s'échauffe fortement par formation intermédiaire d'un hydrate pauvre de sulfate de magnésium.

On fait digérer une minute au bain-marie en agitant avec une baguette de verre, on ajoute de l'alcool méthylique additionné de 10 volumes % d'alcool éthylique absolu ; le sulfate de magnésium se dissout tandis que le sulfate de calcium reste insoluble. Au bout de quelques minutes on filtre et on lave le précipité avec de l'alcool méthylique renfermant 5 % en volume d'alcool éthylique absolu.

Les essais préliminaires avaient déjà montré que dans ces conditions il ne reste pas de magnésium sur le filtre et qu'il ne passe pas en solution trace de sulfate de calcium.

On sèche le sulfate de calcium à 105°, on le calcine en brûlant le filtre à part, on humecte avec de l'acide sulfurique et l'on chauffe, avec précaution d'abord, puis à poids constant.

La solution alcoolique de sulfate de magnésium ne doit pas être évaporé directement, il se formerait un sulfate peu hydraté qui ne se dissoudrait que difficilement en donnant une liqueur trouble. Il faut la diluer avec de l'eau avant de l'évaporer au bain-marie, on la traite alors par le phosphate ou bien on y dose l'acide sulfurique qui, par un calcul simple, permet de déterminer le magnésium.

J'ai obtenu par cette méthode les résultats suivants :

Numéros	Ca employé	Ca trouvé	Mg employé	Mg trouvé
1	0,0800	0,0799	0,01185	0,01187
	Erreurs	— 0,12 % Ca	+ 0,14 % Mg	
2	0,1600	0,1599	0,01186	0,01192
	Erreurs	— 0,06 % Ca	+ 0,40 % Mg	
3	0,0400	0,0402	0,01185	0,01187
	Erreurs	+ 0,30 % Ca	+ 0,14 % Mg	
4	0,0802	0,0802	0,02371	0,02370
	Erreurs	+ 0,20 % Ca	— 0,03 % Mg	
5	0,0400	0,0401	0,02371	0,02372
	Erreurs	+ 0,30 % Ca	+ 0,02 % Mg	

Si l'on songe qu'avec la précision indiquée cette séparation peut être effectuée en quelques heures, on reconnaîtra que notre nouvelle méthode constitue bien un progrès important.

Deux autres analyses effectuées par des étudiants ont donné :

Calculé				Trouvé			
Mg. . .	3,75 %	Ca. . .	24,9 %	Mg. . .	3,57 %	Ca. . .	25,1 %
Mg. . .	3,70 »	Ca. . .	24,9 »	Mg. . .	3,79 »	Ca.	24,68 »

MÉTALLURGIE

Influence des additions de calcaire sur les propriétés de la fonte fondue au cubilot

Par **M. F. Wüst**

(*Stahl und Eisen*, **1904**, p. 28.)

La proportion de calcaire que l'on ajoute à la fonte lors de sa fusion au cubilot est le plus souvent déterminée d'une manière tout arbitraire. De plus, dans la plupart des fonderies, on ne fait aucun essai en vue de s'assurer de la qualité du calcaire que l'on emploie Aussi la quantité de calcaire employée varie-t-elle dans les plus grandes limites ; tantôt elle ne forme que 10 $^0/_0$ de la quantité de coke consommé, tantôt elle atteint 35 $^0/_0$. Cependant, si l'on songe que le calcaire employé a pour but de former avec les cendres du coke un composé fusible, facile à éliminer du four, on est forcé de reconnaître que la quantité de calcaire ajouté doit dépendre de la proportion des cendres contenue dans le coke employé. Dans ce raisonnement, nous supposons que la fusion se fait toujours dans les mêmes conditions et que la composition de la matière formant le revêtement du four ne change pas.

D'autre part, la quantité de calcaire nécessaire pour la formation d'une scorie convenable varie également avec la composition de celui-ci ; plus il est pur, plus il renferme de carbonate de chaux et plus est grande la quantité de cendres qu'il est susceptible de scorifier. Les impuretés qu'il peut contenir : silice et alumine, fixent pour elles-mêmes une certaine quantité d'oxyde de calcium et nécessitent une plus forte proportion de calcaire pour la scorification d'une quantité donnée de cendres.

La formation d'une scorie facilement fusible n'est d'ailleurs pas le seul but de l'addition de calcaire. On sait que le coke employé renferme toujours du soufre 0,8 à 1,3 $^0/_0$; on peut admettre que la moitié de cette quantité est volatilisé dans les parties supérieures du cubilot tandis que l'autre moitié est fixée par la fonte et augmente ainsi sa teneur en soufre de 0,04 à 0,07 $^0/_0$ par fusion.

Comme les masselottes et les chenaux de fonte sont refondus à plusieurs reprises, la proportion du soufre peut devenir telle qu'elle exerce une influence défavorable sur la qualité de la fonte coulée. Cet inconvénient est surtout sensible au début de la fusion, car si l'on n'a pas ajouté une quantité de fonte suffisante, le métal fondu traversant une épaisse couche de coke est placé dans des conditions facilitant la fixation d'une importante quantité de soufre.

Le calcaire est un moyen simple pour abaisser la proportion de soufre au minimum. Cependant, on n'avait pas fait jusqu'à maintenant d'expériences en vue de déterminer la relation existant entre la proportion de chaux ajoutée et la quantité de soufre éliminée. Ces essais ont été faits, récemment, par Sulzer-Grossmann et Fr. Meyer, dans les fonderies Sulzer frères de Winterthur ; ils apportent une contribution précieuse à l'étude de cette importante question, non seulement au point de vue de la composition, mais aussi au point de vue de la qualité de la fonte obtenue avec des additions croissantes de calcaire.

Les essais furent effectués dans un cubilot avec avant-foyer de 1 mètre de diamètre ; dans la zone de fusion ce diamètre se réduit à 70 centimètres. Il était muni de deux rangées de tuyères ; la section totale des tuyères inférieures étant 615 centimètres carrés, celle des tuyères supérieures 285 centimètres carrés, soit au total 1 000 centimètres carrés. L'avant-foyer contenait 4 000 kilogrammes de fonte environ et la pression de l'air injecté était maintenue à 58 centimètres d'eau. Le coke employé avait été préparé avec le charbon des mines de Mannsfeld et contenait 8,698 $^0/_0$ de cendres et 1,299 $^0/_0$ de soufre. En ce qui concerne le calcaire c'était la variété dite « Lägern-Kalkstein » provenant du Jura suisse.

La composition moyenne est la suivante :

Silice	3,05 $^0/_0$
Oxyde de fer et alumine	4,12 »
Oxyde de calcium	51,12 »
Acide carbonique et perte au feu	40,80 »

Les charges introduites dans le cubilot comprenaient chacune 500 kilogrammes de fonte et 30 kilogrammes de coke, l'addition de calcaire étant augmentée à chaque fusion et les conditions de la fusion étaient maintenues aussi identiques que possible.

Le mélange des fontes employées se composait de 100 kilogrammes Harrington IV, 50 kilogrammes Harrington III, 100 kilogrammes Alabama IV et 250 kilogrammes de déchets provenant d'une coulée antérieure fait avec le même mélange.

La composition de ces qualités de fontes était la suivante :

	Si $^0/_0$	Mn $^0/_0$	P $^0/_0$	S $^0/_0$
Harrington III	2,38	0,12	0,041	0,02
Harrington IV	1,45	0,12	0,043	0,05
Alabama IV	2,83	0,42	0,91	0,044

La première fusion fut faite sans aucune addition de calcaire, à la deuxième on ajouta 1 kilogramme, à la troisième 2 kilogrammes, et ainsi de suite, jusqu'à 10 kilogrammes de calcaire correspondant à 33,3 % du poids du coke employé pour la fusion ; on fit au total 11 essais. Dans chacun d'eux, les scories obtenues furent rassemblées dans l'avant-foyer et à la fin de l'essai coulées dans un lit de sable ; on détermina ensuite leur poids total et leur composition moyenne.

De même en ce qui concerne la fonte on préleva un échantillon de chaque coulée dont on détermina la composition chimique d'une part, et, d'autre part, la résistance à la traction, la compression, au choc et au ployage.

La fonte obtenue dans ces essais successifs présentait les compositions suivantes :

Quantité de calcaires ajoutés												
	en kilogrammes par charge	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	en % du coke	0	3,3	6,6	10	13,3	16,6	20	23,3	26,6	30	33,3
Silicium		1,44	1,50	1,70	1,78	1,61	1,56	1.75	1,57	1,38	1,48	1,57
Manganèse		0,35	0,38	0,37	0,39	0,40	0,35	0,37	0,41	0,66	0,37	0,39
Phosphore		0,48	0,51	0,50	0,54	0,43	0,55	0,54	0,53	0,69	0,49	0,54
Soufre		0,128	0,156	0,133	0,140	0,114	0,101	0,116	0,102	0,088	0,085	0,100

On voit par ce tableau que les plus grandes différences se trouvent dans les teneurs en silicium ; les teneurs en manganèse et en phosphore varient peu. L'essai N° 8 fait exception à ce point de vue, mais il présente une cause d'incertitude en ce qui concerne la composition des déchets de fonte employés. Ces résultats permettent de se rendre compte combien il est difficile d'obtenir des pièces coulées à différents intervalles présentant la même composition chimique, même lorsque l'on emploie toujours le même mélange de fonte. La quantité de manganèse étant faible, l'oxydation s'est surtout effectuée aux dépens du silicium, ce qui explique en partie les variations de teneur observées dans les différents essais ; on ne peut reconnaître de relation entre la quantité de calcaire ajoutée et la proportion de silicium et de manganèse. Par contre, l'action désulfurante de la chaux est très nette ; la teneur en soufre est tombée de 0,156 % à 0,085 %, ce qui représente une diminution de 44 %.

Quantité de calcaire ajouté												
	en kilogrammes par charge	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	en % du coke	0	3,3	6,6	10	13,3	16,6	20	23,3	26,6	30	33,3
Silicium		—	60,60	60,95	58,60	55,10	57.10	53.20	53.50	50,40	48,50	53,20
Alumine		—	9,83	4,50	6,56	4,0	4,80	10,80	5,10	6,46	6,46	6,77
Protoxyde de fer		—	18,51	19,70	15,40	18,25	18,05	12,80	14,70	15,17	15,43	15,68
» de manganèse		—	5,25	7,30	7,35	4,80	5,80	3,45	5,12	6,40	6,97	3,15
Chaux		—	5,20	7,20	11,95	17,0	14,20	17,90	21,40	20,80	21,60	21,60
Soufre		—	0,45	0,98	0,52	0,74	0,87	0,51	0,63	0,40	0,81	0,31

La scorie N° 1 n'était pas liquide, elle possédait une consistance pâteuse et après refroidissement un aspect spongieux ; les scories N° 2 et 3 étaient difficilement fluides, épaisses et se solidifièrent en masses compactes, mais très cassantes. Les scories suivantes présentèrent la même gradation de propriétés : N° 4 et 5 fluides, moins cassantes que les précédentes après solidification ; 6 à 10 très fluides, solides et difficiles à briser après refroidissement.

La couleur varia également du brun vert clair au noir en passant par les nuances intermédiaires de plus en plus foncées.

Si l'on représente graphiquement la composition des scories ainsi obtenues, on voit que la proportion de chaux contenue augmente à mesure que les additions de calcaire augmentent elles-mêmes, ce qui a pour conséquence une diminution de la teneur en silice. La proportion de protoxyde de fer subit une diminution graduelle, ce qui s'explique aisément, en raison de la quantité croissante de scorie formée par les additions successives de carbonate de chaux.

Le protoxyde de manganèse subit la même diminution mais avec moins de régularité en raison de l'irrégularité de l'oxydation du manganèse suivant les conditions dans lesquelles la fusion s'effectue. L'alumine est le corps dont les variations présentent le plus d'irrégularité, ce qui démontre bien que suivant la marche du cubilot le revêtement est attaqué de façon très inégale.

La proportion de soufre contenue dans les scories obtenues varie d'une manière surprenante. Théoriquement une scorie est d'autant plus apte à fixer le soufre qu'elle renferme plus de chaux, d'oxyde de manganèse et de protoxyde de fer ; la même aptitude est encore augmentée par une diminution de la teneur en silice. Un coup d'œil sur les résultats obtenus montre que les choses ne se passent pas d'une façon aussi simple dans la pratique.

C'est ainsi que l'on trouve réunies les plus hautes teneurs en soufre et en silice dans la scorie N° 2, tandis que la scorie N° 8 n'a fixé que peu de soufre, bien qu'elle ne renferme que peu de silice. De même si l'on cherche à établir une relation entre la proportion du protoxyde de manganèse contenue

dans une scorie et son aptitude à fixer le soufre, on voit également qu'il n'en existe pas de bien déterminée.

La quantité de soufre que peut fixer une scorie est très vraisemblablement influencée par des circonstances autres que sa composition chimique ; la température et le degré de fluidité semblent jouer un grand rôle. Plus la température est élevée et la scorie est plus fluide et plus elle semble dissoudre de soufre. Le tableau suivant indique les quantités de scories obtenues et l'oxydation relative des différents éléments obtenue dans chaque cas.

Addition de calcaire en kilog. par charge	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Scorie obtenue par tonne de fonte . . .	24	30	29,1	36,6	56,5	5,8	63,9	6,9	79,9	80,9	81
Teneur en fer en $^0/_0$.	—	14,40	15,32	11,98	14,20	14	9.96	11,34	11,80	12	12,20
Teneur en manganèse en $^0/_0$.	—	4,07	5,66	5,70	3,72	4,50	2,67	4,00	4,96	5,42	2,44
Fer oxydé en kilog. par tonne de fonte .	—	4,32	4,46	4,38	8,02	8,12	6,36	7,89	9,42	9,67	9,88
Manganèse oxydé en kilogramme par tonne de fonte	—	1,22	1,65	2,09	2,10	2,61	1,71	2,76	3,96	4.57	1,98
Silicium oxydé en kil. par tonne de fonte.	—	2,30	2,55	2,67	2,42	2,34	2,54	2,36	2,07	2,22	2,36
Oxydation totale en kilog. par tonne . .	—	7,84	8,66	9,14	12,54	13.07	10,61	13,01	15,45	16,26	14,22
Oxydation totale en $^0/_0$.	—	0,784	0,866	0,914	1,254	1,307	1,061	1,307	1,545	1,626	1,422

On voit par ce tableau que la quantité de scories oscille entre 24 et 81 kilogrammes par tonne de fonte obtenue. La proportion de fer et de manganèse oxydés pendant la fusion a été calculée en tenant compte de la quantité de scories et de leur teneur en ces métaux. La plus faible oxydation du fer est de 0,432 $^0/_0$, cette proportion augmente assez régulièrement avec la quantité de calcaire ajoutée et, par suite, la quantité de scories obtenues, elle s'élève finalement à 0,988 De même, la quantité de manganèse oxydé varie entre 0,122 $^0/_0$ et 0,437, mais pour les raisons déjà indiquées, elle n'est nullement proportionnelle à la quantité totale de scories.

En ce qui concerne l'oxydation du silicium, elle n'a été déterminée que par le calcul et en admettant que 15 $^0/_0$ de la quantité de silicium contenue dans la fonte, s'oxydent pendant la fusion. Cette hypothèse doit être très près de la vérité ; M. Sulzer-Grossmann nous a indiqué par la suite le chiffre 14,08 $^0/_0$.

Si l'on fait le total des quantités de fer, de manganèse et de silicium oxydés, on obtient la perte de métal entraînée par la fusion; cette perte est en rapport simple avec la quantité de calcaire employée, elle oscille entre 7,84 kil. et 16.26 kil. par tonne de fonte chargée dans le cubilot. Ces chiffres sont bien inférieurs à ceux que l'on indique dans les traités de métallurgie ; c'est ainsi que Ledebur estime cette oxydation à 3 à 6 $^0/_0$ tandis que nos expériences la font ressortir entre 0,8 et 1,6 $^0/_0$. Au sujet de ces chiffres, nous ferons remarquer que nous n'avons tenu compte, ni de la diminution due au passage de 0,070 à 0,020 $^0/_0$ de soufre dans la scorie, ni de la quantité de fer trouvée dans celle-ci, et comptée comme provenant du métal, bien qu'elle provienne en réalité des cendres du coke.

Si l'on admet que la fusion d'une tonne de fonte exige 100 kilogrammes de coke contenant 10 $^0/_0$ de cendres, lesquelles peuvent elles mêmes, renfermer 10 $^0/_0$ de fer métallique, on voit que la quantité de fer trouvée dans les scories doit être diminuée de 1 kilogramme par tonne de coke, ce qui correspond environ à 0,1 $^0/_0$ dont on doit diminuer le chiffre indiqué pour l'oxydation totale du métal.

En outre, la combustion du carbone qui peut s'effectuer pendant la fusion exerce, elle-même, une influence sur ce chiffre. Lorsque le mélange de fontes chargé dans le cubilot est riche en carbone, celui-ci peut subir une diminution ; au contraire, le métal fondu peut fixer une certaine proportion de cet élément, s'il n'est pas déjà saturé, cas qui se présente lorsque la proportion de déchets provenant d'une coulée antérieure est un peu considérable.

Le tableau suivant résume les données relatives aux qualités mécaniques des fontes obtenues :

Quantité de calcaire ajoutée		0	1	2	2	4	5	6	7	8	9	10
	en kilogrammes par charge .	0	1	2	2	4	5	6	7	8	9	10
	en $^0/_0$ du coke .	0	3,3	6,6	10	13,3	16,6	20	23,3	26,6	30	33,3
Résistance à la flexion en kilogrammes par millimètre carré		27,9	28,5	23,7	29,3	29,5	31,2	32,0	32,8	34,3	32,5	33,5
Flexion en millimètres		18,6	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	23.0	22,5	23,5	23,2
Résistance à la traction en kilogrammes par millimètre carré		16,8	17,3	17,3	17,6	18,3	20,3	19,8	21,2	20,1	20,5	21,2
Résistance au choc en centimètres . . .		35,0	35,0	35,0	37,5	40,0	42,5	45,0	45,0	45.0	45.0	45,0
Résistance à la compression en tonnes par centimètre carré		8,6	9,2	9,2	8,8	8,9	8,8	9,3	9,0	9,0	10,2	5,9

Les barreaux employés pour déterminer la résistance à la flexion furent obtenus par coulée, dans un moule en sable bien sec. Les moules renfermaient chacun deux barreaux et ils étaient placés dans une position inclinée (pente de 200 millimètres sur la longueur totale). Chacun des barreaux d'essai avait 1 000 millimètres de longueur et une section de 30 × 30 millimètres ; on coula 4 pièces semblables et les résultats consignés dans le tableau précédant indiquent la moyenne des quatre chiffres obtenus pour

chaque coulée. Ces essais furent exécutés sur les pièces brutes de fonte ; les fragments obtenus furent tournés pour confectionner les éprouvettes devant servir à déterminer la résistance à la traction. Les essais de résistance au choc furent exécutés avec des barreaux de 40 × 40 millimètres de section sur lesquels on laissait tomber un poids de 12 kilogrammes à 160 millimètres du point d'appui ; on faisait tomber le poids d'une hauteur de 30 centimètres au premier coup, et cette hauteur était progressivement augmentée jusqu'à rupture.

Enfin les essais de compression furent faits sur des cubes de 30 millimètres d'arête ; comme tous les précédents, ils furent exécutés sur chaque coulée en quadruple épreuve et l'on prit la moyenne de tous ces résultats.

Les chiffres obtenus amènent aux conclusions suivantes :

La résistance au choc augmente jusqu'au moment où l'addition de calcaire atteint 20 $^0/_0$ de la charge de coke ; à partir de ce point la résistance reste constante.

La résistance à la flexion suit la même progression et atteint son maximum pour une addition de calcaire de 26,6 $^0/_0$, au-delà de cette proportion, elle diminue légèrement. De même la résistance à la traction atteint son maximum lorsque la quantité de calcaire est le cinquième de celle de coke tandis que la flexion et la résistance à la compression ne sont pas sensiblement influencées par cette condition.

Sur la composition des scories obtenues dans la fabrication du ferromanganèse

Par **M. F. Wittmann**

(*Stahl und Eisen*, **1904**, 14.)

L'opinion générale, sur la question de savoir quelles sont les scories les mieux appropriées à la fabrication du ferromanganèse, est que ces scories doivent être aussi basiques que possible. Mais l'idée que se fait chaque technicien de la basicité d'une scorie est très variable et, par suite, le calcul des scories et celui de la charge à employer pour obtenir du ferromanganèse conduit à des résultats très différents. Théoriquement la scorie la plus basique est celle dans laquelle le rapport de l'oxygène des acides (la silice entr'autres), à l'oxygène des bases est le plus petit. Mais le rôle que joue l'alumine étant assez mal défini, tantôt elle est comptée comme acide, tantôt comme base, tandis que d'autres ne la font pas entrer en ligne de compte.

Dans d'autres cas on calcule la basicité de la scorie d'après la méthode de Platz, en faisant, d'une part, le total de la silice et de l'alumine, d'autre part, le total de toutes les bases restantes et déterminant le rapport de ces résultats; la scorie la plus basique est celle pour laquelle ce rapport possède la plus petite valeur. Enfin, le praticien qualifie de plus basique la scorie à cassure terreuse, devenant peu fluide par fusion, c'est-à dire la plus difficilement fusible. Il suppose qu'il existe une relation constante entre la fusibilité d'une scorie et sa composition chimique tandis qu'il n'en est rien dans la réalité.

Malgré cela, la détermination des scories d'après leur aspect à l'état fondu est le procédé qui convient le mieux pour diriger la marche des hauts-fourneaux ordinaires, car il ne s'agit dans ce cas que de s'assurer que la formation de la scorie s'effectue, à peu près, en même temps que la fusion du fer réduit.

Les conditions sont toutes différentes lorsqu'il s'agit de produire du ferromanganèse. La scorie est, en même temps, un dissolvant du protoxyde de manganèse et sa plus ou moins grande valeur dépend de son pouvoir absorbant pour cet oxyde et non de sa fusibilité Le rendement en manganèse, pertes de métal entraîné par les poussières mises à part, dépend, en première ligne de la quantité de coke consommé ; on peut donc, en employant une quantité de coke suffisante, obtenir une scorie riche en silicium et assez pauvre en manganèse. Inversement, dans la fabrication du spiegeleisen, on peut scorifier une grande partie du manganèse, même lorsque la scorie renferme un grand excès de base en diminuant la quantité de coke employé.

La reproduction de résultats d'analyses de scories obtenues dans la fabrication du ferromanganèse est, par suite, sans aucun intérêt, si elle n'est accompagnée de données sur les autres conditions de la fabrication. Pour une même teneur en manganèse, la composition des scories est indiquée d'une façon tellement variable, que si l'on ne tient pas compte de la consommation de coke, on est conduit aux résultats les plus divers Pour pouvoir déterminer la scorie la plus avantageuse, dans un cas donné, il est nécessaire de ne comparer que des scories obtenues dans des conditions générales (régularité de la consommation du coke, de la température de l'air injecté, du profil du four, etc.) aussi voisines que possible. En un mot, on ne peut comparer entr'elles que des scories obtenues dans un même haut-fourneau.

On trouvera dans le tableau ci-contre quelques analyses de ce genre de scories. Elles proviennent toutes d'un seul et même haut-fourneau et comprennent une période de neuf années. Ce sont toutes les analyses complètes effectuées dans le cours de cet espace de temps.

Dans les colonnes *a* et *c*, on a calculé, d'après Mrazek, le rapport de l'oxygène des acides à celui des bases et, dans les colonnes *b* et *d*, le rapport silice + alumine aux autres bases, d'après Platz. Dans

les colonnes c et d on trouvera le même calcul, fait en supposant que la scorie soit exempte de manganèse. Dans tous ces cas on a négligé la teneur en soufre. La comparaison des différents indices de basicité ainsi obtenus montrent qu'ils ne peuvent expliquer en aucune façon l'abaissement de la proportion de manganèse contenue dans les scories. Cependant, on doit faire remarquer que dans le haut-fourneau en question la consommation de coke rapportée au nombre de tonnes d'alliage obtenue était sensiblement constante ainsi que le lit de fusion adopté. De plus, on employait presque toujours les mêmes qualités de minerais de fer et de manganèse pendant la durée de fabrication considérée.

Par contre, si l'on compare la teneur en manganèse avec la teneur totale CaO + MgO + BaO on voit que la concordance (indiquée colonne e) est surprenante. La même concordance subsiste si l'on rapporte la teneur en manganèse à 100 parties d'oxydes terreux, ce qui montre bien que la teneur en manganèse est influencée par l'addition de chaux à la scorie.

Si l'on construit une courbe en portant sur l'un des axes la teneur en manganèse, sur l'autre la teneur en CaO + MgO + BaO, on voit nettement que la teneur en manganèse diminue très rapidement au début et jusqu'à une certaine proportion où l'addition de chaux devient inutile, point à partir duquel la courbe devient presque horizontale. Nous ferons à nouveau remarquer que la courbe ainsi obtenue n'est valable que pour certaines conditions de travail. L'augmentation de la quantité de coke consommée aurait vraisemblablement pour effet de déplacer la courbe vers le bas et la gauche.

Etant donné que le ferromanganèse à haute teneur exige, en raison de sa teneur en manganèse, une plus grande quantité de coke par tonne d'alliage, la consommation de coke pour des alliages à teneur différente ne doit pas être estimée en valeur absolue. On doit faire la somme des quantités de coke exigées respectivement par le fer et par le manganèse. Si le fer exige, par exemple, 100 % de coke et le manganèse 25 %, un ferromanganèse à 50 % exigera $\frac{100}{2} + \frac{210}{2} = 175$ %. Une consommation supérieure ou inférieure au chiffre ainsi calculé est l'indice d'un changement de régime du haut-fourneau, lequel a pour conséquence de détruire la régularité de la courbe.

Les résultats de la présente étude peuvent être résumés comme il suit :

1° La composition de la scorie la plus avantageuse pour la production du ferromanganèse ne peut être calculée par les méthodes de Platz ou de Mrazek ; de même, la fusibilité de la scorie ne peut servir d'indice pour la composition convenable de la scorie.

2° Le seul caractère déterminant de la qualité de la scorie est la somme CaO + BaO + MgO, les constituants étant exprimés en % de la scorie désirée.

3° Il existe toujours, dans des conditions déterminées, un point où l'addition de nouvelles quantités de chaux devient inutile et même nuisible en raison de l'infusibilité ainsi communiquée à la scorie et de la perte de matière qui en résulte.

Numéros d'ordre	Analyse								Indices de basicité calculés					Remarques	
									avec MnO		sans MnO				
	Mn %	SiO^2	Al^2O^3	FeO	CaO	MgO	BaO	S	a d'après Mrazek	b d'après Platz	c d'après Mrazek $O_a : O_b = 1$	d d'après Platz $\frac{SiO^2 + Al^2O^3}{\Sigma RO} = 1$	e Somme CuO + MgO + BaO	% de Mn dans le ferro-manganèse obtenu	Date de la fabrication
1	23,33	29,02	7,05	0,48	37,03	1,89	—	0,67	1,30	1,74	0,96	1,09	38,92	80	Août . . 1893
2	22,25	29,70	8,33	0,72	34,30	2,05	1,51	0,77	1,26	1,60	0,94	1,01	37,86	70-75	Avril . . 1895
3	21,09	30,15	7,97	0,56	34,43	3,00	1,88	0,79	1,24	1,60	0,95	1,05	39,31	55-60	Juillet . . 1894
4	19,69	29,55	8,91	0,29	37,30	2,05	1,10	0,96	1,30	1,57	1,01	1,06	40,45	80	Avril . . 1895
5	19,18	30,25	6,78	0,52	39,14	2,34	0,19	0,90	1,23	1,65	0,96	1,14	41,67	50, 70, 80	» . . 1894
6	18,50	30,60	7,87	0,43	37,55	2,41	1,21	1,19	1,22	1,56	0,96	1,08	41,47	55-60	» . . 1895
7	14,78	30,25	8,32	0,46	39 25	4,65	—	1,32	1,27	1,53	1,06	1,15	43,90	80	Octobre . 1890
8	14 33	31,47	8,31	0,62	38,33	3,29	2,85	1,15	1,19	1,49	0,99	1,13	44,45	40	Juillet . . 1894
9	13,96	29,25	8,58	0,86	44,01	3,34	—	0 55	1,37	1,64	1,17	1,27	47,35	30-50	Août . . 1899
10	13,79	30,37	10,59	0,61	43 82	2,15	—	0,42	1,34	1,47	1,15	1,14	45,97	80	Juillet . . 1899
10	12,17	30,91	8,26	0,59	41,62	2,08	—	0,63	1,26	1,54	1,09	1,23	47,70	80	Janvier . 1894

Sur le nickel carbonyle et son emploi technique.

Par M. L. Ausserwinckeer.

(*Osterreichische Chemiker-Zeitung*, V, p. 289.)

C'est certes un phénomène surprenant de voir un métal fondant à 1400° disparaître peu à peu au contact d'un gaz, à une température peu élevée, pour former avec lui une combinaison liquide bouillant à 43°. C'est le cas de la formation du nickelcarbonyle. On se rendra compte de l'importance technique de cette combinaison quand on saura qu'aucun autre métal ne forme de combinaison volatile avec l'oxyde de carbone, et que le nickelcarbonyle se décompose à une température peu élevée en oxyde de carbone et en nickel.

L'historique de la découverte de cette substance par L. Mond, en 1890, est aussi très intéressant ; il est en relation intime avec une série de problèmes techniques qui ont préoccupé ce savant industriel. C'est en cherchant à compléter l'industrie de la soude à l'ammoniaque par l'obtention du chlore du sel marin sous une forme vendable que Mond a découvert le nickel carbonyle.

Il partait de l'idée qu'il fallait diriger les vapeurs du chlorhydrate d'ammoniaque, obtenu comme produit secondaire, sur un oxyde métallique et récupérer ainsi l'ammoniaque qui rentrerait dans la fabrication. En traitant à chaud par un courant d'air le chlorure formé, on devait régénérer l'oxyde métallique et produire du chlore. Le protoxyde de nickel se trouva la substance la plus convenable.

Des difficultés de fabrication relatives à l'attaque des robinets nécessaires à l'appareil furent résolues au laboratoire par l'emploi du nickel. Mais en passant aux essais en grand on observa d'autres inconvénients : les robinets se recouvraient d'une couche de carbone. Dans les essais de laboratoire on se servait, pour chasser l'ammoniaque, d'un courant d'acide carbonique pur, en grand on opérait avec les gaz d'un four à chaux, gaz qui offraient une certaine teneur en oxyde de carbone. On reconnut que le phénomène était dû à ce composé qui, à 350°-450°, se transforme, en présence de nickel, en acide carbonique et carbone. Or, ce fait avait, à un autre point de vue, une grande importance pour Mond. Mond s'occupait aussi de la fabrication rationnelle de l'ammoniaque. Des essais de transformation de l'azote atmosphérique en ammoniaque par l'intermédiaire du cyanure de baryum n'avaient pas donné de résultat. La source la meilleure restait la houille dont la majeure partie de l'azote peut être transformée en ammoniaque par combustion dans un courant d'air et de vapeur d'eau.

L'emploi du mélange de gaz des générateurs et de gaz à l'eau formé conduisit Mond à l'étude d'une autre question. L'énergie chimique contenue dans ce mélange est très mal utilisée par nos machines thermiques. Il fallait donc chercher un autre mode de transformation de l'énergie offrant un meilleur rendement. Cela conduisit Mond, en collaboration avec Lauger, à la construction de la pile qui porte son nom et qu'on alimente avec de l'hydrogène. Mais les gaz accompagnant l'hydrogène dans le mélange gazeux ont une influence néfaste, en particulier l'oxyde de carbone et les hydrocarbures. Mond utilisa alors la propriété du nickel, que nous avons signalée, de décomposer en CO^2 et C l'oxyde de carbone à 350°-450°. L'acide carbonique est ensuite facilement éliminé. Dans ces mêmes conditions, les hydrocarbures se dédoublent aussi en carbone et hydrogène. Or, dans les expériences d'étude sur l'action de l'oxyde de carbone sur le nickel, on observa que la flamme de l'oxyde de carbone, qu'on allumait par précaution à la sortie des appareils, était d'autant plus lumineuse que la température des appareils était plus basse. On put se convaincre que cette luminosité était due à du nickel très divisé et en refroidissant le courant gazeux on observa qu'il n'était pas mécaniquement entraîné, mais chimiquement lié. Cette combinaison était le nickelcarbonyle $(Ni(CO)^4$, un liquide incolore, très réfringent, bouillant à 43° et se solidifiant à 25° en cristaux incolores.

Frey, en 1895, a découvert un autre mode de préparation de cette substance (action de sodium sur l'éther oxalique en présence de chlorure de nickel), mais le procédé de Mond présente plus d'intérêt à divers points de vue.

Les conditions de préparation les plus favorables ont été indiquées par l'inventeur.

Le nickel doit avoir été préparé par réduction de son protoxyde, à une température ne dépassant pas 400°. La réaction avec l'oxyde de carbone doit se faire à 30°. A de plus hautes températures la décomposition commence, elle est totale à 180°.

Etant donné que la formation et la décomposition ont lieu dans des limites données de température, on pouvait s'attendre, pour une certaine température donnée, à un état d'équilibre déterminé par le fait que, par unité de temps, il se décomposât une quantité de nickelcarbonyle égale à celle qui se formait. On écrit symboliquement cet équilibre :

$$NiCO^4 \rightleftarrows Ni + 4CO.$$

Dès lors on devait pouvoir appliquer à ce cas les lois de l'équilibre chimique, relatives à la variation de cet état d'après les variations de température et de pression La pression agit dans un sens favorable à la réaction lorsque le volume des produits finaux est inférieur au volume des produits initiaux. Une augmentation de pression doit donc favoriser la formation du nickelcarbonyle, réaction qui correspond à la disparition de 4 volumes CO et à la formation de 1 volume $Ni(CO)^4$. Théoriquement aussi l'abaissement de température favorise la réaction dans le sens donnant un dégagement de chaleur.

Reicher a déterminé la chaleur de formation du nickelcarbonyle :

$$Ni + 4\,CO = Ni(CO)^4 + 59\,500 \text{ cal.}$$

La proportion de nickelcarbonyle doit donc augmenter dans le mélange lorsque la température s'abaisse et inversement. Mittasch, dans un beau travail, a confirmé l'exactitude de ces deux déductions théoriques. Nous extrairons aussi de ce mémoire quelques faits utiles à la compréhension des emplois techniques du nickelcarbonyle.

A ce point de vue, les règles dynamiques de l'équilibre sont plus intéressantes que les règles statiques, ce sont elles qui ont trait aux influences accélératrices ou retardatrices de la vitesse de formation ou de décomposition.

Les faits observés par Mittasch font croire que le nickel ne se combine pas directement à 4 molécules d'oxyde de carbone. On doit plutôt croire à l'existence d'un composé intermédiaire $Ni(CO)^2$, inconnu à l'état libre, se formant avec une rapidité excessive et qui se combine ensuite avec 2 molécules d'oxyde de carbone avec une rapidité limitée. Les expériences qui ont trait à l'état du nickel sont très intéressantes. Mond avait déjà indiqué que le métal doit être dans un état de très grande division, il préconisait la réduction à une température inférieure à 400° pour éviter que le métal s'agglomère. Par contre, il proposait de provoquer la décomposition du carbonyle par de la grenaille de nickel chauffée

Mittasch a pu constater l'influence considérable de l'état physique du nickel sur la formation du carbonyle aussi bien que sur sa décomposition.

Avec la mousse ou la poudre de nickel la formation est plus rapide qu'avec le métal en feuilles. Et il ne s'agit pas d'une question de surface puisque l'état d'équilibre entre l'oxyde de carbone et le nickelcarbonyle varie avec l'état physique du métal. On peut se représenter cette influence en admettant que la réaction s'effectue entre l'oxyde de carbone et la vapeur de nickel.

Il semble, à première vue, un peu exagéré de parler de la vapeur d'un métal aussi peu fusible, que l'on considère comme non volatil à la température ordinaire, parce que les moyens dont nous disposons ne nous permettent pas de mesurer sa tension. Mais l'expérience constante nous apprend la possibilité de trois états d'agrégation de la matière. On est donc autorisé à parler de l'existence de la vapeur de nickel et, par analogie avec d'autres substances, à considérer sa tension comme constante à température constante tant qu'il subsiste du métal solide, et cela même si les preuves directes font défaut.

Si donc la formation du nickelcarbonyle s'effectue à partir des vapeurs de nickel, celles-ci sont régénérées à tension constante dans la proportion où elles sont consommées. Or, on sait que cette tension dépend de l'état du corps qui émet la vapeur. Les essais de Mittasch montrent que la tension de vapeur du nickel divisé doit être environ 100 fois plus considérable que celle du métal compact. La proportion de carbonyle formé est, en effet, beaucoup plus considérable quand le métal est divisé, celle de carbonyle décomposé, dans le même cas, beaucoup plus faible que lorsque le nickel est en masse compacte.

Le parallélisme qu'on a établi entre les solutions et les vapeurs permet d'établir une analogie entre le nickelcarbonyle et une solution sursaturée. Tous deux sont dans un état instable. Si le sel dont est sursaturée la solution peut cristalliser avec un nombre variable de molécules d'eau, on obtiendra tel ou tel sel et une solution saturée en ajoutant de tel ou tel sel. Le nickelcarbonyle peut être considéré comme une vapeur qui serait sursaturée en nickel. Les divers sels dont le nombre de molécules d'eau de cristallisation et la solubilité sont différentes sont, dans ce cas, les diverses formes de nickel et leurs tensions de vapeur différentes. On séparera donc du nickelcarbonyle la forme de métal avec laquelle on le mettra en contact. C'est un fait excessivement important techniquement parlant.

Mittasch a montré aussi que l'humidité n'a aucune influence sur la vitesse de la réaction. Au contraire, l'air diminue ou arrête même la formation, l'hydrogène sulfuré neutralise cette influence.

Dans ce qui précède nous avons exposé les principes de la préparation donnés par Mond aussitôt après sa découverte.

Pour obtenir un nickel réagissant bien, on réduit de l'oxydule de nickel brut, préparé à partir des minerais, par du gaz mixte à 300°-330°; on soumet alors le métal produit à l'action de l'oxyde de carbone à 50°-60°. Le nickelcarbonyle gazeux est alors envoyé dans un récipient de décomposition garni de granules de nickel et chauffé à 200°. Il se forme là du nickel compact et de l'oxyde de carbone qui rentre dans la fabrication.

Les installations ont été décrites dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie* (**1898**, XLII, 883).

Le nickel obtenu par ce procédé est très pur, il titre 99,8 % Ni. Ce fait provient de ce que les autres métaux du minerai ne peuvent arriver à l'état de carbonyle (fer) ou ne forment aucune combinaison analogue (cobalt, cuivre). Mond a effectué une série d'expériences sur l'action de l'oxyde de carbone sur divers métaux, pour poursuivre l'étude de son procédé.

Le mode de réduction employé pour préparer la mousse de nickel ne permet pas la réduction des oxydes du fer. Ce point est important, car le fer peut former un carbonyle, liquide incolore bouillant à 102°8. Le fercarbonyle $Fe^2(CO)^5$ subit, par la chaleur, une décomposition analogue à celle du nickelcarbonyle. A la lumière il se transforme en une combinaison $Fe^2(CO)^7$.

Le premier de ces carbonyles se forme lorsqu'on dirige sur du fer des gaz renfermant de l'oxyde de carbone (gaz à l'eau, gaz d'éclairage), il exerce une action nuisible sur la luminosité des manchons à incandescence.

VARIA

Progrès réalisés dans l'étude chimique du tabac

Par **M. R. Kissling**.

(*Chemiker Zeitung*, **1904**, XXVIII, p. 453.)

Nous nous proposons de résumer ici les principaux travaux publiés dans le courant des deux années (1902-1903) et de nature à accroître nos connaissances chimiques sur le tabac.

Etudes de chimie pure. — Kippenberg (1) a étudié l'action de l'iode sur la nicotine ; si l'on fait agir ce métalloïde sur une dissolution de nicotine dans le chloroforme ou l'éther, il y a substitution intramoléculaire des atomes d'hydrogène par l'atome d'iode et formation de sels insolubles dans le dissolvant où ils prennent naissance. On obtient ainsi des cristaux appelés cristaux de Roussin qui sont un iodure de l'iodhydrate de nicotine. A. Gawalowski (2) a émis l'opinion que le camphre du tabac (nicotianine) est, en réalité, un mélange en proportions variables de sels de nicotine : malate, camphorate, oxycamphorate et pyridine-carbonate. Le même auteur suppose que les trois premiers de ces sels constituent l'arome du tabac et remplacent la nicotine dans les qualités de tabac qui n'en renferment que peu. Le pyridine-carbonate de nicotine contribuerait à augmenter l'action vénéneuse de la fumée de tabac. Ces assertions ne sont d'ailleurs appuyées par aucune base scientifique. On n'a jamais décelé la présence d'aucun des acides camphorique, oxycamphorique ou pyridine-carbonique dans le tabac.

Les recherches que j'ai entreprises sur ce sujet, bien que non terminées, donnent à penser que la nicotianine des anciens auteurs est une combinaison de la nicotine avec des acides volatils terpéniques.

Mes travaux antérieurs sur la chimie du tabac ont été augmentés d'une étude sur la proportion de nicotine, cire, résine et acides organiques non volatils contenus dans les feuilles de tabac suivant la période de développement à laquelle elles sont parvenues (3).

La quantité de nicotine contenue dans les feuilles augmente non seulement en valeur absolue à mesure que la croissance se poursuit, mais elle s'accroît considérablement aussi en valeur relative, c'est-à-dire rapportée au poids de la feuille. En ce qui concerne la proportion de résines, elle reste sensiblement constante pendant la période de développement pour augmenter considérablement au moment de la maturité et diminuer ensuite pendant la dessiccation. Les jeunes plantes de tabac ne contiennent que de petites quantités des trois acides organiques considérés : malique, citrique et oxalique comparées aux quantités contenues dans la plante parvenue à son complet développement.

Pendant la période ultérieure, la dessiccation et la fermentation, la proportion de ces acides reste à peu près invariable.

Culture du tabac. — La Société allemande d'agriculture et le syndicat de vente des sels potassiques ont entrepris une série d'expériences relatives aux engrais à employer dans la culture du tabac. Ces essais ont conduit à des conclusions complètement contradictoires et ont démontré que la méthode employée n'était pas appropriée au but poursuivi. Cette question a été reprise par P. Wagner, de Darmstadt (4) avec toute l'exactitude désirable au moyen de cultures en pots et en pleine terre. Cet auteur a trouvé que la proportion de potasse contenue dans les feuilles de tabac pouvait varier dans des limites extrêmement étendues (de 0,5 à 7,5 $^0/_0$). Il a établi, en outre, que, pour obtenir un tabac à combustion normale, la proportion de potasse ne devait pas être inférieure à 5 $^0/_0$ et s'approcher, autant que possible, de 6 $^0/_0$, tandis que celle de chlore ne devait pas dépasser 0,6 $^0/_0$, ces chiffres étant rapportés au poids de la substance sèche. La proportion de chlore exerce une action désavantageuse sur la facilité de combustion, mais elle peut être rachetée par une forte teneur en potasse et une structure favorable de la feuille de tabac.

Les engrais potassiques recommandés par Wagner sont le sulfate de potasse, les cendres de végétaux non résineux et les résidus de traitement des mélasses.

On sait que le silicate de potassium a été proposé sous le nom de martelline comme engrais particulièrement favorable au développement du tabac. Cette assertion n'a pas été, jusqu'ici, confirmée par des résultats d'expériences absolument convaincants.

Par contre, Lehmann (5) qui a étudié la culture du tabac au Japon a obtenu de bons résultats par l'emploi de la martelline et du carbonate de potassium, tandis que le sulfate de potassium a fourni des résultats défavorables. Le même auteur indique que le perchlorate de potasse, employé à faible dose, active le développement des feuilles et des racines des plants de tabac.

Aux Etats-Unis, on a essayé, avec succès, de cultiver le tabac avec des abris en toile à mailles très larges et très durables ; cette culture prend un développement de plus en plus grand (6). Tout une série d'études ont été entreprises en vue d'obtenir une qualité de tabac propre à la confection des cigares se rapprochant du Havane par son arome et des feuilles de Sumatra par sa finesse et sa résistance qui le rendent analogue à une feuille de papier. Cette dernière qualité présente une grande importance pour la fabrication des cigares de luxe. Ces essais semblent avoir été couronnés de succès (7).

(1) *Chem. Ztg. Repert.*, **1903**, XXVII, p. 188. — (2) *Chem. Ztg. Repert.*, **1902**, XXVI, p. 270.
(3) *Chem. Ztg.*, **1902**, XXVI, p. 672. — (4) *Südd. Tabakztg.*, **1902**, XII, nos 29, 30, 50.
(5) *Landw. Versuchstat.*, **1903**, LVIII, p. 439. — (6) Voir *D. Tabakztg.*, **1902**, no 20.
(7) Voir *D. Tabakvereinsztg.*, **1902**, no 87.

La maladie du tabac, connue sous le nom de mosaïque, et dont on recherche depuis longtemps la cause, est attribuée, par Woods [1], à l'insuffisance de nutrition des jeunes cellules dont la croissance est très rapide et au manque de substances de réserve azotées.

En terminant ce sujet, nous citerons un travail de Th. Filipescus sur les tabacs de l'Herzégovine et de la Macédoine [2] et un rapport très intéressant de Lehmann [3] sur la culture et la manutention du tabac au Japon. Enfin, K. Preissekers étudie les soins à apporter aux jeunes plants, les maladies auxquelles ils sont sujets et les moyens de les préserver de leurs ennemis du règne animal [4].

Dessiccation et fermentation. — J. Mohr [5] a étudié la question de savoir s'il est préférable de sécher les feuilles de tabac après ou avant de les détacher de la tige principale qui les porte.

Lorsque les cendres du tabac renferment une forte proportion d'acides minéraux, il est préférable de les sécher sur la tige. Dans le cas où les cendres sont riches en chaux et en potasse, c'est le contraire qu'il faut faire.

Pendant la dessiccation des feuilles adhérentes au tronc, il y a retour à celui-ci de nombreux constituants de la sève renfermés dans les feuilles, entr'autres des composés suivants : acide sulfurique, chlore, potasse, acides phosphorique, azotique, ammoniaque, dérivés aminés et amidés. Contrairement à la plupart des dérivés azotés, la nicotine reste, pour la plus grande partie, dans les feuilles. Il est vraisemblable qu'elle se trouve dans la sève sous forme de combinaison avec des résines. On peut admettre que les substances dissoutes et facilement diffusibles retournent au tronc, tandis que les substances non dissoutes et difficilement diffusibles restent dans les cellules des feuilles. A la fin de son travail, l'auteur expose les différences physiologiques existant entre les plants dont les graines sont parvenues à maturité et ceux dont la croissance a été arrêtée.

Nous signalerons un travail de Löws [6] sur une enzyme très répandue dans le règne végétal et qui a d'abord été trouvée dans le tabac. Cette enzyme, la catalase, amène la décomposition très rapide de l'eau oxygénée avec dégagement d'oxygène ; elle existe sous deux modifications, l'une insoluble (α-catalase), l'autre insoluble (β-catalase).

Fabrication. — Les connaissances chimiques n'ont, jusqu'ici, qu'une très vague influence sur les procédés de fabrication du tabac. La question de la diminution de la proportion de nicotine contenue dans le tabac est toujours celle qui est l'objet du plus grand nombre d'essais.

K. Wimmer [7] a fait breveter un procédé d'extraction de la nicotine qui doit améliorer l'arome du tabac et éviter la perte de toute substance utile. Ce procédé consiste à traiter le tabac par l'éther additionné d'eau oxygénée et d'ammoniaque. On obtient ainsi une dissolution éthérée dont on sépare par distillation d'abord la plus grande partie de l'éther, puis dans le résidu la nicotine par un des procédés connus.

La dissolution exempte de nicotine est diluée au moyen d'éther et sert à imprégner à nouveau le tabac soumis au traitement. Il est évident que ce procédé serait beaucoup trop coûteux.

W. Imhoff [8] fixe la nicotine au moyen du molybdate d'ammoniaque, ce qui doit avoir pour conséquence accessoire d'empêcher l'enveloppe des cigares de se dérouler ou se briser pendant la combustion. Nous objecterons à ceci qu'il est très difficile de fixer la nicotine d'une façon stable, car ses combinaisons se décomposent pendant la combustion.

La manufacture de cigares Wendts utilise un procédé indiqué par H. Thoms [9] en vue de débarrasser la fumée de tabac des composés nuisibles qu'elle renferme. Ce procédé fait usage de coton imprégné d'un sel de fer (sulfate ou perchlorure) et d'une petite quantité de glycérine. La ouate, ainsi préparée, possède, d'après les expériences de Thoms, la propriété de fixer la majeure partie de la nicotine, des bases pyridiques de l'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré et l'acide cyanhydrique contenu dans la fumée de tabac. On utilise cette propriété en la disposant dans un fume-cigare, de telle façon que la fumée aspirée filtre au travers d'une petite couche de coton imprégné du sel de fer. L'efficacité de ce procédé et son emploi pratique ne sont pas démontrés de façon irréfutable.

Le procédé breveté par A. Falk [10] pour diminuer la proportion de nicotine contenue dans les produits fabriqués consiste à les chauffer progressivement en vase clos jusqu'à une température de 150 à 195° en condensant les vapeurs dégagées. Cette opération n'exercerait aucune action nuisible sur les qualités des produits ainsi traités.

Usage du tabac. — Nous citerons quelques travaux de Pontag, Habermann et Thoms sur la composition de la fumée de tabac et les moyens de remédier à son action pernicieuse.

Le premier de ces auteurs [11] a étudié le tabac russe et la fumée de cigarettes. Il a trouvé que la force du tabac est directement proportionnelle à sa teneur en nicotine ; les tabacs doux renferment 1,76 % ; les tabacs moyens 2,10 et les tabacs forts 2,32 % de nicotine. L'analyse de la fumée de cigarette a fourni, à cet auteur, des résultats concordants avec ceux déjà indiqués par Kissling, il y a quelques années, et dernièrement par Thoms. La combustion détruit environ 30 % de la quantité de nicotine contenue dans le tabac servant à faire les cigarettes. La fumée renferme les bases pyridiques et la nicotine dans le rapport de 1 partie des premières pour 8 parties de nicotine.

La fumée provenant de 10 grammes de tabac (20 cigarettes) renferme 0,09 gr. de nicotine, 0,01 gr. de bases pyridiques, 0,032 gr. d'ammoniaque, 0,0006 d'acide cyanhydrique et 369 centimètres cubes d'oxyde de carbone. Ces chiffres viennent à l'appui de l'assertion de Kissling qui indique que l'action vénéneuse du tabac est presque exclusivement due à sa teneur en nicotine.

(1) *Biedermann Zentralblatt.*, **1904**, p. 69. — (2) *Chem. Ztg.*, **1903**, XXVII, p. 733.
(3) *Mitteil. D. Ges. Natur-u Völkerkunde Ostasiens*, vol. IX, t. I.
(4) *Fachl ; Mitteil. der K. K. österr. Tabakrégie*, **1903**, n° 3.
(5) *Landw. Versuchstat.*, **1903**, p. 253. — (6) *U. S. Dep. of Agriculture*, Bull., n° 68.
(7) D. R. P. 136150 ; *Chem. Ztg.*, **1902**, XXVI, p. 1114. — (8) D. R. P. 137811 ; *Chem. Ztg.*, **1902**, XXVI, p. 1244.
(9) D. R. P. 145727. — (10) *Chem. Ztg.*, **1904**, XXVIII, p. 7.
(11) D. R. P. 148914 ; *Chem. Ztg.*, **1904**, XXVIII, p. 329.

Habermann a dosé l'acide cyanhydrique dans la fumée d'un cigare et trouvé qu'elle est de 0,00025 gr., quantité tellement faible qu'on ne saurait lui attribuer aucune action nuisible. Ce même acide cyanhydrique n'existe qu'en quantité extrêmement faible dans la fumée de cigarette et n'a pu être décelée dans celle du tabac brûlé dans une pipe (1). La fumée de cigarette renferme considérablement moins de bases azotées que le tabac ne renferme de nicotine ; cependant les bouts de cigarettes presque consumées en renferment beaucoup plus.

Il en est de même pour la fumée de pipe qui renferme plus de bases azotées que le tabac employé ne renferme de nicotine.

En terminant, nous citerons une intéressante publication de Thoms (3) relative aux faits scientifiques qui constituent la base de son procédé de purification de la fumée de tabac. Ses constituants essentiels sont, d'après l'auteur : la nicotine et ses produits de dédoublement (bases pyridiques), l'ammoniaque, la méthylamine, le pyrrol, l'hydrogène sulfuré, les acides cyanhydrique et butyrique, le gaz carbonique, l'oxyde de carbone, la vapeur d'eau, une huile empyreumatique éthérée et des constituants goudronneux ou résineux.

Il est impossible d'éliminer tous les composés vénéneux de la fumée de tabac avant qu'ils ne parviennent dans la bouche du fumeur. Il n'est même pas désirable d'arriver à ce résultat. La ouate, imprégnée de perchlorure de fer, permet, d'après les expériences de l'auteur, de retenir intégralement l'huile empyreumatique et l'hydrogène sulfuré, la moitié de l'acide cyanhydrique et la plus grande partie de la nicotine et de ses produits de dédoublement.

La nicotine constituant le seul corps d'un effet pratiquement pernicieux, il est bien évident que le seul procédé rationnel de diminuer ses effets est de n'offrir au public que des produits pauvres en nicotine.

Procédé pour diminuer la nocivité de la fumée de tabac

Par **M. H. Thoms**

(*Chemiker Zeitung*, **1904**, XXVIII.)

Les remarquables travaux de R. Kissling ont considérablement élargi le champ de nos connaissances chimiques sur la question du tabac et ont incité plusieurs autres chercheurs à poursuivre les recherches dans cette voie. Nous nous occupons nous-mêmes, depuis 1899, de l'étude des produits contenus dans la fumée de tabac ; nous nous permettrons de rappeler à ce sujet une communication faite à l'association des naturalistes à Munich (4) et une nouvelle méthode de dosage de la nicotine, ainsi qu'un appareil permettant de réaliser artificiellement la combustion des cigares, dans des conditions semblables à celles qui se trouvent réunies dans le cas de la consommation par un fumeur. Ce même travail nous a fourni l'occasion de démontrer la présence de l'acide cyanhydrique parmi les produits de la combustion, conformément à l'opinion émise par différents auteurs (5).

En mars 1900, nous avons montré que les mêmes produits de combustion renferment une essence empyreumatique possédant une odeur extrêmement désagréable et dont l'action vénéneuse a été constatée par A. Hilger (Munich) et A. Heffter (Berne). Cette substance peut être retenue presque entièrement en filtrant la fumée de tabac sur de la ouate ou une matière analogue.

Parmi les travaux récents, nous citerons ceux de F. Wahl (Bonn), qui a étudié la proportion d'oxyde de carbone existant dans la fumée (6), ceux de J Habermann (Brunn) (7). et de Sontag (8). Ce dernier a étudié la combustion de cigarettes russes, renfermant environ 2 % de nicotine, dont la moitié environ passe dans la fumée, si bien qu'un fumeur qui a consommé 20 cigarettes dans sa journée, a introduit dans son organisme : 0,09 gr. de nicotine, 0,01 gr. de bases pyridiques, 0,032 d'ammoniaque, 0,0006 d'acide cyanhydrique, 369 centimètres d'oxyde de carbone et, en outre, des produits résineux dangereux, de l'hydrogène sulfuré et une grande quantité de gaz carbonique.

Si ces substances restaient entièrement dans le corps humain, elles auraient des conséquences graves pour la santé des fumeurs, surtout pour ceux qu'une longue habitude n'a pas rendus plus ou moins réfractaires à leur action. En terminant son travail, Fontag propose de filtrer la fumée sur une quantité importante d'ouate. La question des effets pernicieux du tabac intéresse beaucoup de personnes, aussi est-il naturel que l'on ait fait beaucoup d'essais en vue de parvenir à les annihiler.

Pour juger de la possibilité d'atteindre ce résultat, nous devons nous rappeler les produits composant la fumée de tabac. Ces principaux produits sont : la nicotine et ses produits de dédoublement (bases pyridiques) l'ammoniaque, la méthylamine, le pyrrol, l'hydrogène sulfuré, l'acide cyanhydrique, l'acide butyrique, le gaz carbonique, l'oxyde de carbone, la vapeur d'eau, une huile empyreumatique éthérée et des produits goudronneux ou résineux, parmi lesquels on a décélé la présence de petites quantités de phénols. Parmi ces produits les plus vénéneux, sont les corps basiques : nicotine, bases pyridiques et méthylamines ; les corps acides : acide cyanhydrique et hydrogène sulfuré et, en outre, l'huile empyreumatique et l'oxyde de carbone. La nicotine existe, déjà toute formée, dans le tabac,

---

(1) *Chem. Ztg. Repert.*, **1902**, XXVI, p. 359. — (2) *Chem. Ztg. Repert.*, **1900**, XXVII, p. 9.
(3) *Chem. Ztg. Repert.*, **1904**, XXVIII, p. 25.
(4) *Verh. Gesel. d. Natursforscher*, 71° Assemblée, Munich **1899**, 2e partie, t. II, p. 664.
(5) H. Thoms. — *D. pharm. ges. Ber.*, **1900**, X, p. 19.
(6) *Arch. physiologie der Menschen und der Tiere*, **1899**, LXXVIII, p. 262.
(7) Hoppe-Seylers. — *Ztschr. physiol. Chem.*, **1902-1903**, XXXVII, p. 1 ; XL, p. 148.
(8) *Arbeiten Pharmakol. Inst. Dorpat*, **1903**.

tandis que les autres produits ne se forment que par le fait de la combustion lente ; ce sont les produits résultant d'une véritable distillation sèche.

Pour parer aux effets pernicieux de la fumée de tabac, on a essayé d'éliminer au préalable la nicotine qu'il contient. Mais, en même temps qu'on élimine celle-ci, on enlève aussi les substances constituant l'arome du tabac et qui lui donnent une saveur particulière. Le tabac, ainsi traité, n'a pas meilleure saveur pour le consommateur que la paille ; en outre, il n'en fournit pas moins certains produits dont l'influence peut être malfaisante : méthylamine, ammoniaque, hydrogène sulfuré, acide cyanhydrique, oxyde de carbone. Les cigares dits exempts de nicotine ne possèdent qu'une valeur très douteuse, même dans le cas assez rare où ils sont réellement exempts de nicotine. Parmi les autres procédés employés pour diminuer l'action nocive du tabac, les uns consistent à faire entrer la nicotine dans une combinaison chimique qui ne doit pas donner de produits nuisibles par combustion, les autres consistent à filtrer la fumée

On emploie pour cela des corps tels que la ouate, l'amiante, le charbon de bois, etc. Pour augmenter leur activité, on les imprègne d'un acide (acide sulfurique, phosphorique, citrique, tartrique, salicylique) ou d'un corps susceptible de précipiter les alcaloïdes de leurs dissolutions.

Tous ces moyens n'atteignent que très imparfaitement le but poursuivi. Les acides influencent sensiblement l'arome du tabac et produisent une sensation de sécheresse dans la gorge. Les réactifs des alcaloïdes sont, par eux-mêmes très souvent vénéneux et ne doivent être employés qu'avec les plus grandes précautions.

Nous avons fait nous-mêmes de très nombreux essais, en vue de trouver un corps convenable servant à imprégner une matière fibreuse, en vue de fixer une partie des produits nocifs de la fumée de tabac. Il est évident que l'on doit renoncer à trouver un produit capable de fixer tous ces produits : ils appartiennent à des catégories trop différentes de combinaisons chimiques. Ce résultat, d'ailleurs impossible à atteindre, n'aurait aucun intérêt pratique, puisqu'il ne parviendrait au fumeur que du gaz carbonique et de la vapeur d'eau, ce qui détruirait radicalement le plaisir de fumer.

On ne peut non plus songer à fixer l'oxyde de carbone et les seuls produits qu'il y aurait intérêt à retenir sont la nicotine et ses produits de décomposition, l'ammoniaque, la méthylamine et, en outre, l'huile empyreumatique.

La substance servant à imprégner la matière filtrante (ouate) doit satisfaire aux conditions suivantes. Elle ne doit pas être vénéneuse par elle-même, ne doit pas être entraînée par volatilisation, avec la fumée et, enfin, ne doit pas influer l'arome du tabac. Les sels de protoxyde ou de peroxyde de fer m'ont paru réunir ces qualités ; ils sont décomposés par les bases volatiles de la fumée de tabac et leur acide fixe ces bases sous forme de sel. De même, il est facile de prévoir que l'hydrogène sulfuré et l'acide cyanhydrique seront fixés tout au moins partiellement.

Mes premiers essais dans cette voie ont été faits avec le sulfate de fer ammoniacal. Une partie de ce sel $FeSO^4 + SO^4(AzH^4)^2 + 6H^2O$ fut dissous dans 4 parties d'eau distillée et servit à imprégner une partie de coton cardé, lequel, après dessiccation, renferme environ 50 % de sel. Pour rendre ce dernier adhérent à la fibre, on ajoute à la dissolution 0,10 à 0,5 p. de glycérine.

Pour se rendre compte de l'efficacité du coton ainsi préparé, on en disposa 0.5 gr. dans un tube de verre au travers duquel on fit passer la fumée provenant de la combustion d'un cigare pesant 5,2 gr. et renfermant 2.78 % de nicotine, soit 0,1445 gr. La combustion fut faite lentement et au moyen de l'appareil dont la description a été publiée antérieurement (1). A la suite du filtre de coton était disposé un liquide absorbant la nicotine ; une fois la combustion terminée on dosa dans ce liquide les bases précipitables par l'iodure de bismuth et de potassium ; calculées en nicotine, on trouva 0,014 gr. soit 16,1 % seulement, en tenant compte de la quantité de nicotine 0,0578 gr. restée dans la partie non consumée du cigare. Dans un deuxième essai, la quantité de nicotine échappée au filtre fut trouvée de 20,3 %. Nous entrâmes alors en relation avec la grande manufacture de cigares Wendts de Brême, qui fit breveter l'emploi de matières imprégnées de sels de fer. Les essais pratiques montrèrent que le perchlorure de fer est particulièrement apte à cet emploi et nous entreprîmes toute une série d'expériences, en vue d'étudier l'action de ce sel sur les différents constituants de la fumée de tabac.

Les cigares employés avaient 10 mois de fabrication et étaient formés du mélange à parties égales de tabac de la Havane, de Sumatra et de Saint-Félix (Brésil). L'enveloppe extérieure étant formée par une feuille de Sumatra.

L'analyse de ces cigares donna les chiffres suivants :

Azote total (méthode Dumas)	4,30 %
Azote total (méthode Kjeldahl)	3,79 »
Nicotine (méthode Thoms) (2)	1,5552 %
Ammoniaque	0,39 %
Acide azotique (Az^2O^5)	0,49 »

Les teneurs moyennes calculées d'après König (3), d'après un grand nombre d'analyses dues à divers expérimentateurs, sont les suivantes :

Azote total	Nicotine	Ammoniaque	Acide azotique
3,68	1,96	0,42	0,86
(1,05 à 8.16)	(0 à 7,96)	(0 à 1,82)	(0,05 à 3,78)

(1) *D. pharm. Ges. Ber.*, 1900, X, p 26.
(2) *D. pharm Ges. Ber.*, 1900, X, p. 23.
(3) König. — *Chemie der menschl. Nahrungs. und Genussmittel*, 4e édition, t. I, p. 1042.

Présence de l'acide cyanhydrique dans la fumée de tabac

Le dispositif expérimental adopté se compose de deux flacons de Woolf, réunis par une tubulure et renfermant chacun 150 centimètres cubes de lessive de soude caustique à 10 %. Le premier de ces flacons porte un tube coudé dont une extrémité est élargie sur une longueur de 10 centimètres et sert à fixer le cigare à consumer. L'autre extrémité plonge de quelques centimètres dans la lessive de soude. Le deuxième flacon laveur est réuni à une trompe à eau, laquelle sert à aspirer les produits de la combustion ; son débit est réglé de telle façon que cette combustion soit très lente. La partie élargie du tube porte-cigare peut être garnie de coton imprégné de sel ferrique.

Dans une première expérience on brûla 10 cigares pesant ensemble 54,25 gr. ; les restes non brûlés pesaient 7,97 gr. La combustion des 46,28 gr. de tabac dura au total 378 minutes, soit 37,8 m. par cigare ou 8,17 m. par gramme de tabac. On n'avait pas placé de coton dans le tube de façon à recueillir tout l'acide cyanhydrique formé.

Une fois la combustion achevée, le liquide alcalin fut agité avec de l'éther afin de le débarrasser des matières goudronneuses et résineuses qu'il tenait en suspension. L'éther dissous fut chassé en plaçant la liqueur à douce température, puis, celle-ci acidulée par H^2SO^4 dilué en évitant soigneusement qu'elle ne s'échauffe. Pendant cette opération, il se dégagea d'abondantes quantités de gaz carbonique et d'hydrogène sulfuré, dont on constate la présence, par son action sur le papier à l'acétate de plomb.

Les acides volatils furent chassés par un courant de vapeur d'eau et le distillat recueilli dans une petite quantité de lessive de soude. Celle-ci fut enfin additionnée de sulfate ferreux et de chlorure ferrique, puis acidulée par l'acide chlorhydrique.

Au bout de 12 heures de repos, le bleu de Prusse formé fut filtré, lavé et pesé sur un filtre taré, desséché à 100°. Son poids étant de 0,014 gr. soit 0,03025 pour 100 grammes de tabac, ce qui correspond à 0,01712 % d'acide cyanhydrique.

Un deuxième essai fait dans les mêmes conditions et à titre de contrôle donna 0,01523 % HCAz.

Influence du coton imprégné de chlorure ferrique sur la proportion d'acide cyanhydrique

On sait que la formation du bleu de Prusse nécessite la présence simultanée d'un sel ferreux et d'un sel ferrique. Les essais précédents furent repris en filtrant la fumée de tabac sur de la ouate imprégnée de sels de fer. Dans un premier cas, on avait pris 45 % de chlorure ferrique et 5 % de chlorure ferreux; dans un deuxième cas, 50 % de chlorure ferrique seul, en admettant que les corps réducteurs contenus dans la fumée suffiraient à former la petite quantité de sel ferreux nécessaire à la formation du bleu de Prusse.

La marche suivie pour ces essais fut absolument identique à celle de l'essai précédent. La proportion d'acide cyanhydrique trouvée, en ayant recours à l'emploi de coton imprégné de chlorures ferreux et ferrique, fut de 0,00913 %. On ne constata pas de dégagement d'hydrogène sulfuré au moment de l'addition d'acide sulfurique à la lessive de soude. Comme on devait s'y attendre, ce corps est retenu par le sel de fer ; on put cependant remarquer le dégagement d'une odeur rappelant celle du mercaptan. Il est vraisemblable que la fumée de tabac contient, à côté du soufre, sous forme d'hydrogène sulfuré, des combinaisons organiques sulfurées qui n'ont pas été caractérisées jusqu'ici.

L'essai effectué avec du coton imprégné de chlorure ferrique seul, donna 0,00827 % d'acide cyanhydrique.

Les essais précédents permettent de conclure que la filtration de la fumée de tabac sur le coton imprégné de chlorure ferrique, réduit sensiblement la proportion d'acide cyanhydrique qu'elle renferme.

Elimination de la nicotine et des bases pyridiques

La fumée de tabac aspirée à travers un tube contenant un tampon de coton imprégné de chlorure ferrique ne possède plus la saveur piquante qu'elle a dans les conditions ordinaires. Le coton employé devient brun noir, il est imprégné d'une matière goudronneuse et sent très mauvais. Si on le traite par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, il y a formation d'un sel ammoniacal et, en outre, la solution contient une importante quantité d'alcaloïdes précipitables par l'iodure double de potassium et de bismuth.

Pour que l'ouate possède une activité considérable, il est préférable qu'elle soit un peu humide, résultat que l'on obtient par l'emploi du perchlorure de fer qui est hygroscopique, et il est bon qu'elle soit légèrement tassée.

Pour déterminer la proportion de bases retenues par le coton préparé, on brûla 3 cigares pesant 16,3 gr., la combustion de chacun d'eux durant 40 minutes, en filtrant la fumée sur 0,3 gr. d'ouate à 50 % de sel de fer renouvelé à chaque fois. Chacun des flacons laveurs contenait 150 centimètres cubes d'acide sulfurique à 20 %.

La combustion une fois terminée, ce liquide acide fut filtré pour le séparer d'une petite quantité de substances résineuses et le liquide filtré de couleur rouge brun, précipité par l'iodure de bismuth et de potassium. Le précipité recueilli sur un filtre est lavé à l'acide sulfurique très dilué, puis décomposé par un alcali, de façon à mettre les bases organiques en liberté ; celles-ci sont extraites au moyen de volumes égaux d'éther de pétrole et d'éther éthylique (20 centimètres cubes de chaque) et cette solution titrée au moyen d'acide chlorhydrique dixième normal. La quantité de cet acide nécessaire pour neutraliser les bases précipitées par l'iodure double de bismuth et de potassium a été de 0,8 c. c., ce qui correspond à $0{,}0162 \times 0{,}8 = 0{,}01296$ gr. de nicotine.

La liqueur filtrée séparée des alcaloïdes contient l'ammoniaque sous forme de sulfate. On l'a concentrée au bain-marie, puis distillée en présence d'un excès de soude de façon à mettre AzH^3 en liberté. Celle-ci a été recueillie dans 100 centimètres cubes d'HCl N/10 ; une fois la distillation terminée, on a

neutralisé par addition de 100 centimètres cubes AzH^3 N/10, puis titré l'excès d'ammoniaque, ce qui a exigé 7,6 c. c. d'acide chlorhydrique N/10 correspondant à 0,001707 × 7,6 = 0,011297 d'ammoniaque.

Ces dosages ont été complétés par celui de la nicotine dans les tampons de coton ayant servi à la filtration de la fumée de 3 cigares. Pour cela, on lave le tube de verre et les tampons de coton dans de l'acide sulfurique à 20 %. Le filtrat est fortement coloré en brun et possède une odeur très désagréable il laisse sur le filtre un important résidu goudronneux. On effectue dans ce liquide la précipitation des bases organiques au moyen de l'iodure double ; il se forme un précipité d'un beau rouge qui fonce peu à peu.

Ce précipité traité comme précédemment et repris par le mélange d'éther éthylique et d'éther de pétrole exige 2,8 c. c. d'HCl N/10 correspondant à 0,04536 gr. de nicotine. Le dosage de l'ammoniaque exige de son côté 47,1 c. c. d'HCl N/10 ce qui donne 0,0804 d'AzH^3.

Il ressort de ces essais que le coton imprégné de perchlorure de fer a retenu 77,78 % des bases pyridiques contenues dans la fumée de tabac (calculées en nicotine) et 86,11 % de la quantité d'ammoniaque. La filtration de la fumée sur ce coton a donc eu pour résultat de diminuer considérablement la proportion de substances nuisibles qu'elle contenait primitivement.

J'ai montré antérieurement que la partie d'un cigare ayant échappé à la combustion contient à poids égal 3 à 4 fois plus de bases organiques que le cigare primitif. Pour compléter les essais qui précèdent on a effectué le dosage de la nicotine renfermée dans les débris des 3 cigares pesant ensemble 3,1 gr. Il a fallu 4 centimètres cubes d'HCl N/10, ce qui correspond à 0,0648 gr. de nicotine, soit 2,09 %.

Enfin la nicotine a été caractérisée parmi les bases fixées par les tampons de coton imprégnés de perchlorure de fer. Pour cela, la solution éthérée de bases organiques obtenue dans les essais précédents a été évaporée à sec, reprise par l'eau et additionnée d'acide picrique dissous. On a ainsi obtenu un précipité que l'on purifie par cristallisation et qui a fourni des aiguilles jaunes possédant après dessiccation, le point de fusion de 218-219° avec décomposition. Cette constante concorde avec celle que Pinner et Wolffenstein (1) ont trouvée pour le picrate de nicotine.

La quantité de picrate obtenue étant très faible, on n'a pu la soumettre à l'analyse élémentaire.

Le résultat de ces diverses expériences établit que la filtration de la fumée de tabac à travers du coton imprégné de perchlorure de fer a pour résultat d'éliminer totalement l'hydrogène sulfuré et l'huile essentielle empyreumatique, en même temps qu'elle élimine la plus grande partie de la nicotine et de ses produits de décomposition, de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque. Comme nous l'avons déjà dit, on ne saurait songer à éliminer totalement l'action nocive de la fumée de tabac, sans détruire radicalement, et du même coup, le plaisir du fumeur.

En ce qui concerne le degré de nocivité que présente encore la fumée de tabac traitée par ce moyen, il n'appartient qu'aux hygiénistes de se prononcer à ce sujet.

Effets de la chaux sur les phosphates insolubles du sol.

Par **M. Walter F. Sutherst**

(*Chemical News*, n° 2210, p. 157, XCI.)

L'importance et les avantages du chaulage sont évidemment bien connus de tous les fermiers, mais on ne semble pas tenir compte de son action sur les phosphates qui sont généralement considérés comme n'ayant aucune valeur nutritive pour la plante, c'est-à-dire les phosphates de fer et d'alumine. Ceux-ci se produisent dans presque toutes les terres et sont dus à deux causes : 1° la désagrégation des roches qui renferment de la vivianite (phosphate de fer) et de la wavellite (phosphate d'alumine) ; 2° l'action du superphosphate de chaux qu'on ajoute aux terres et qui renferme des oxydes de fer et d'alumine.

Les phosphates de chaux (c'est-à-dire les triphosphates et les biphosphates), quoique insolubles dans l'eau, ne sont pas cependant sans valeur nutritive pour les végétaux, puisque les acides les plus faibles, tels que l'acide carbonique et les acides des racines des plantes peuvent les dissoudre et les rendre ainsi capables d'absorption. Les phosphates de fer et d'alumine étant insolubles dans l'acide carbonique et très faiblement dans les acides organiques, leur valeur nutritive est relativement médiocre et il faut longtemps avant qu'elles puissent être absorbées.

Pour déterminer la valeur des phosphates neutres, on emploie en Angleterre la méthode recommandée par le Dr Bernard Dyer qui consiste à traiter le phosphate en question par une solution d'acide citrique à 1 % ; c'est cette méthode que j'emploie pour faire mes déterminations.

Pour montrer la valeur relativement faible des phosphates de fer et d'alumine en eux-mêmes, on a déterminé leur solubilité de la manière suivante :

1 gramme de phosphate ferreux, 1 gramme de phosphate ferrique et 1 de phosphate d'alumine ont été introduits dans de petits flacons contenant chacun 100 centimètres cubes d'eau distillée ; on a ensuite ajouté dans chaque flacon 1 gramme d'acide citrique et laissé reposer 24 heures en agitant de temps en temps. Au bout de ce temps, le liquide a été séparé par filtration, le résidu bien lavé à l'eau distillée ; puis, on a déterminé l'acide phosphorique soluble de la moitié du filtrat (= 0,5 gr. de substance) en ajoutant du molybdate d'ammoniaque et de l'acide nitrique et en chauffant pendant 24 heures au bain marie.

---

(1) *Ber. d. chem. ges.*, **1891**, XXIV, p. 66.

Après refroidissement, le liquide clair surnageant a été séparé par filtration et le résidu lavé quatre fois par décantation avec de l'acide nitrique à 2 1/2 %. Le précipité a été ensuite dissous dans l'ammoniaque et additionné d'un mélange de magnésie ; après avoir laissé reposer trois heures, le phosphate double d'ammoniaque et de magnésie a été séparé par filtration, lavé avec de l'ammoniaque à 2 1/2 % ; puis le filtre et son contenu ont été introduits dans un creuset en platine et calcinés d'abord à la flamme de Bunsen et finalement au chalumeau.

0,5 gr. $Fe^3(PO^4)^2$ a donné 0,0388 gr. $Mg^2P^2O^7$ correspondant à 2,475 % de P^2O^5 dissous.

0,5 gr. $Fe(PO^4)$ a donné 0,0432 gr. $Mg^2P^2O^7$ correspondant à 2,755 % P^2O^5 dissous.

0,5 gr. $Al(PO^4)$ a donné 0,0502 gr. $Mg^2P^2O^7$ correspondant à 3,203 % P^2O^5 dissous.

La teneur en acide phosphorique des trois phosphates analysés était : (1) phosphate ferreux, 25,924 % P^2O^5 ; (2) phosphate ferrique, 23,255 % ; (3) phosphate d'alumine, 28,680 %. Le rapport d'acide phosphorique soluble dans l'acide citrique par rapport à l'acide phosphorique total serait :

$Fe^3(PO^4)^2$	10,64
$FePO^4$	10,62
$AlPO^4$	11,16

Quand on fait agir de la chaux éteinte sur les phosphates en question en présence de l'eau, on rend soluble dans l'acide citrique la plus grande partie de l'acide phosphorique, surtout dans le cas du phosphate ferrique (celui qu'on rencontre le plus ordinairement dans le sol) ; la chaux se combine évidemment avec l'acide phosphorique et met en liberté les hydrates de fer et d'alumine ; cette réaction est indiquée par le changement de couleur du phosphate ferrique jaune clair, qui passe au brun rougeâtre.

L'action de la chaux a été étudiée expérimentalement comme il suit : 1 gramme de phosphate a été introduit dans un petit flacon et mélangé avec 100 centimètres cubes d'eau distillée, puis on a ajouté 2 grammes de chaux pure éteinte.

Les flacons, après avoir été bien agités, sont abandonnés à eux-mêmes pendant des périodes de 24, 48 et 72 heures Au bout de 24 heures, on a ajouté 1 gramme d'acide citrique à trois des différents phosphates et aussi la quantité d'acide citrique reconnue nécessaire pour neutraliser l'excès de chaux ; après avoir laissé reposer 24 heures, on a séparé par filtration l'acide citrique et dosé l'acide phosphorique dissous comme il a été dit plus haut.

Temps	$Mg^2P^2O^7$	Correspondant à P^2O^5	Quantité d'acide phosphorique soluble correspondant à P^2O^5
Heures	Grammes		
	I. — *Phosphate ferreux*		
24	0,1532	19,55	75,42
48	0,1726	22,15	85,45
72	0,1746	22,26	85,88
	II. — *Phosphate ferrique*		
24	0,1721	21,96	94,45
48	0,1756	22,41	96,38
72	0,1760	22,45	96,55
	III. — *Phosphate d'alumine*		
24	0,1441	18,45	64,33
48	0,1558	19,88	69,31
72	0,1564	20,65	72,00

On a recommencé les mêmes expériences en employant du carbonate de chaux ; mais dans aucun cas, même au bout de 14 jours, on n'a constaté une solubilité plus grande.

D'après les résultats ci-dessus, on verra qu'il est essentiel que la chaux soit sous forme d'hydrate, le carbonate n'a absolument aucune valeur.

La chaux étant souvent mélangée au sol sans aucun soin, il s'ensuit que les avantages qu'on en attendait sont souvent perdus.

Si on la laisse longtemps exposée à l'air, elle se transforme lentement en carbonate, par suite de l'absorption de l'acide carbonique de l'air et de la pluie et, de cette manière, il se produit une perte importante quand la chaux est éteinte.

On ne saurait trop attacher d'importance à cette question et les fermiers devraient avoir soin d'étaler la chaux aussitôt qu'elle a été réduite en poudre.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 9 janvier. — M. le Secrétaire perpétuel présente un volume imprimé à l'Observatoire d'Abbodia, sous le titre : Observations faites au cercle Meridien en 1899 et 1900 par MM. Verschaffel, Lahourcade, Sougarret, Bergara et Sorreguieta, publiées par l'Abbé Verschaffel, directeur de l'Observatoire.

— Conductibilité extérieure ou superficielle représentative, pour un corps donné, du pouvoir refroidissant d'un courant fluide. Note de M. J. Boussinesq.

— Etude micrographique de la météorite de Cañon Diablo. Note de MM. Moissan et Osmond.

— Trypanosomiases et tsétsé dans la Guinée française. Note de M. A. Laveran.

Les *Glossina* ou *tsétsé* abondent dans presque toute l'étendue de la Guinée française où l'existence de plusieurs maladies à Trypanosomes est déjà démontrée : la Trypanosomiase humaine et une ou plusieurs Trypanosomiases des Equidés dont la nature n'est pas encore exactement connue.

— Observations de la Cométe Borrelly (28 décembre 1904) faites à l'Observatoire de Bordeaux, par M. F. Courty. Note de M. Rayet.

— Sur un mode de visée des surfaces larges de mercure. Note de M. A. Berget.

— Attraction observée entre gouttes liquides suspendues dans un liquide de même densité. Note de M. V. Crémieu.

— Sur les propriétés radioactives photogéniques du corail calciné placé dans le vide radiant et soumis à l'influence des rayons cathodiques. Note de M. Gaston Seguy.

— De l'action des très basses températures sur la phosphorescence de certains sulfures. Note de M. F. P. Le Roux.

L'énergie lumineuse potentielle maxima que peut induire dans un corps phosphorescent donné une lumière activante donnée est indépendante de la température. La circonstance *température* n'influe que sur la vitesse de transformation de l'énergie lumineuse potentielle en énergie lumineuse actuelle.

— A propos d'une prétendue démonstration de l'existence des rayons N par la photographie d'écrans au sulfure de calcium insolé. Note de MM. Chanoz et Perrigot.

— Sensibilité spéciale de l'oreille physiologique pour certaines voyelles. Note de M. Marage.

— Sur les fluorures d'indium et de rubidium. Note de MM. Chabrié et Bouchonnet.

Le fluorure d'indium s'obtient en dissolvant de l'hydrate d'indium dans de l'acide fluorhydrique. Le produit ainsi obtenu est le fluorure hydraté; il cristallise en aiguilles d'un blanc mat qui émettent à l'air des vapeurs acides. Si l'on traite une solution de carbonate de rubidium par de l'acide fluorhydrique, on obtient du fluorhydrate de fluorure de rubidium qui cristallise en trémies ou en larges tablettes; ces cristaux sont très déliquescents.

— Limite de copulation du diazobenzène et de l'aniline. Note de M. Léo Vignon.

L'aminoazobenzène représente la limite stable des combinaisons azoïques possibles entre le diazobenzène et l'aniline.

— Camphène, camphylènone, isobornéol et camphre. Note de MM. Bouveault et G. Blanc.

M. E. Wagner a émis l'opinion que l'isobornéol est un dérivé immédiat du camphène et non du camphre et n'est transformé en ce dernier qu'au moyen d'une transposition moléculaire. L'isobornéol serait l'hydrate de camphène, c'est-à-dire l'alcool tertiaire

$$\begin{array}{c} C^8H^{14} : \underset{\displaystyle \underset{OH}{|}}{C} - CH^3 \end{array}$$

et la camphénylone aurait pour formule $C^8H^{14}CO$. M Tschugaeff a obtenu par l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la camphénylone un alcool différent de l'isobornéol. Ce nouvel alcool le méthylcamphénylol, traité par l'acide sulfurique et l'acide acétique donne un hydrocarbure présentant les constantes physiques du camphène et un acétate qui a semblé aux auteurs russes un mélange de son propre acétate et d'acétate d'isobornyle.

Pour comparer cet alcool tertiaire avec l'isobornéol, on a fait réagir sur lui l'acide pyruvique qui décompose les alcools tertiaires en carbures éthyléniques et eau tandis qu'avec les alcools primaires et secondaires, il donne de pyruvates Or le méthylcamphénylol ayant été préparé au moyen de camphénylone pure et de l'iodure de méthylmagnésium, on a fait réagir sur lui l'acide pyruvique qui a réagi comme dans le cas des alcools tertiaires avec production de camphène racémique. L'isobornéol au contraire, réagit sur l'acide pyruvique à 160° en donnant un pyruvate comme le font les alcools primaires et secondaires.

— Sur la coagulation diastasique de l'amidon. Note de MM. J. Wolff et A. Fernbach.

L'état de liquéfaction favorable à la coagulation favorise également la formatien diastasique d'amylocellulose. La différence entre les quantités d'amylocellulose qui se forment, d'une part en l'absence de diastase et d'autre part en présence de diastase, est d'autant plus grande que l'amidon a été amené par chauffage préalable à un état plus éloigné de son état naturel.

— Dosage de l'oxyde de carbone dans les atmosphères confinées. Note de MM. Albert Lévy et A. Pécoul.

Ce procédé de dosage consiste à recueillir l'iode provenant de la réduction de l'anhydride iodique par l'oxyde de carbone dans du chloroforme et à doser par comparaison de la teinte obtenue avec celle des solutions contenant des quantités d'iode connues.

— Sur le dosage rationnel du gluten dans les farines. Note de M. E. Fleurent.

Pour éviter les pertes de Gluten dans le dosage de ce corps dans les farines, il convient d'employer une eau contenant 100 milligrammes de chaux par litre, cette chaux étant pour la totalité ou les $\frac{8}{10}$ à l'état de bicarbonate. On malaxe pendant 10 à 11 minutes et le lavage final a lieu pendant 2 à 3 minutes. Enfin l'eau employée doit être à la température de 16° C.

— Recherches physico-chimiques sur l'hémolyse. Note de M. Victor Henri.

— Comète *e* 1904 découverte le 28 décembre 1904 à l'Observatoire de Marseille. Note de M. Borrelly.

— Éléments provisoires et éphémérides de la nouvelle comète Borrelly (28 décembre 1904). Note de MM G. Fayet et E. Maubant.

— Sur l'isochronisme du pendule des horloges astronomiques. Note de M. Féry,

— Sur la valeur des éléments magnétiques au 1er janvier 1905. Note de M. Th. Moureaux.

L'infection du *Padda oryzivora* par le *Trypanosoma Paddæ* n'a pas de rapports avec l'infection de cet oiseau par l'*Haltéridium Danilewskyi*. Note de M. Thiroux.

— M. Tournelle adresse un Mémoire intitulé : Un mal ancien du cuir et de la peau. La guérison.

Séance du 16 janvier. — Sur la généralisation d'un théorème élémentaire de géométrie. Note de M. H. Poincaré.

— Sur quelques théorèmes relatifs aux surfaces algébriques de connexion linéaire supérieure à l'unité. Note de M. Émile Picard.

— Sur quelques constantes physiques du calcium et sur l'amalgame de calcium. Note de MM. H. Moissan et Chavanne.

Le calcium de l'usine de Betterfeld peut se tirer à la filière et donner des fils de 1/10 de millimètre de diamètre. La résistance électrique est en moyenne de 105×10^{-8}. La conductilibité est de 15,6 à +20° celle de l'argent étant prise pour unité; le point de fusion est environ 100° et la densité 1,54. Le calcium et le mercure donnent un amalgame cristallisé $CaHg^8$ qui peut servir de réducteur.

— Sur les β-méthyl-ε-alcoyl cyclohexanones et les alcools correspondants homologues de la menthone et du menthol. Note de M. A. Haller.

En traitant la β-methyl-cyclohexanone par l'amidure de sodium et des iodures alcooliques on obtient des dérivés alcoylés qui ont une constitution analogue à celle de la menthone. L'auteur donne la description d'un grand nombre de ces composés. Les alcools correspondants ont été préparés par hydrogénation de ces cétones par le sodium.

— Sur une synthèse de la menthone et du menthol Note de MM. Haller et Martine.

La méthylcyclohexanone traitée par l'amidure de sodium et l'iodure d'isopropyle donne une huile à odeur de menthone, qui distille à 207-209° C. Elle semble identique à la menthone provenant de l'oxydation du menthol.

Nouvelles observations de la Comète de Borelly faites à l'observatoire de Paris (Équatorial de la Tour de l'Ouest, de 0m,305 d'ouverture). Note de M. Bigourdan.

— Sur les surfaces algébriques irrégulières. Note de M. Federigo Enriques.

— Sur quelques points de la théorie des nombres Note de M. Georges Rémoundos.

— Sur les équations du type parabolique. Note de M. S. Bernstein.

— Sur la fluorescence. Note de M. Camichel

La conclusion de cette note est que le coefficient d'absorption du verre d'urane pour les radiations qu'il émet par fluorescence est le même, que la fluorescence soit excitée ou non.

— Combinaison du chlorure de samarium avec le gaz ammoniac. Note de MM. Matignon et Trannoy.

Le chlorure de samarium forme avec le gaz ammoniac huit combinaisons contenant depuis une molécule d'AzH^3 jusqu'à 11mol,5. Ces combinaisons sont dissociables et comme toujours la vitesse de dissociation varie sensiblement avec la température de quantités égales d'ammoniac.

— Sur un hydrate colloïdal du fer obtenu par électrodialyse et sur quelques-unes de ses propriétés. Note de MM. J. Tribot et H. Chrétien.

Si l'on soumet à l'électrodialyse une solution d'hydrate de fer dans le chlorure ferrique, avec un courant d'environ 1 ampère, la cathode plongeant dans la solution ferrique en constate que le courant facilite le départ du chlore à condition toutefois qu'il soit d'une intensité faible. L'hydrate colloïdal aussi obtenu a toutes les propriétés de celui de Graham. Mélangé avec de l'albumine et maintenu à la température de 40 à 42° en présence d'une solution alcaline ou chlorhydrique, on constate que la transformation de l'albumine en albumose donne le pourcentage le plus élevé avec une solution alcaline; il n'y a pas production de peptone au bout de quatre heures d'action.

— Sur un isomère de l'acétone trichlorée. Note de MM. G. Perrier et Prost.

En faisant réagir le chloral sur la combinaison $(C^2H^5O)^3Al^2Cl^3$ dissoute dans le sulfure de carbone on obtient un composé huileux incolore possédant l'odeur des terpènes et répondant à la formule $C^3Cl^3H^3O$ qui en fait un isomère de l'acétone trichlorée. Ce corps donne du chloral par l'action de l'acide sulfurique à chaud et du chloroforme par oxydation au moyen du mélange chromique. Les trois atomes de chlore sont donc fixées sur le même carbone.

— Migration de la liaison éthylénique dans les acides non saturés acycliques, par MM. E E. Blaise et A. Luttringer.

En condensant les éthers α-bromés correspondants à la formule $R\text{-}CH\text{-}Br\text{-}CO\text{-}OC^2H^5$ avec le trioxyméthylène en présence du zinc et en décomposant le produit de la réaction par l'eau, on obtient les éthers

α-alcoylhydracryliques qui désydratés, donnent les éthers α-alcoylacryliques et par suite les acides α-alcoylacryliques. On sait, d'après les travaux de Fittig, que les acides non saturés βγ se transposent sous l'influence des alcalis en acides non saturés αβ. Or l'acide sulfurique, dans des conditions convenables est susceptible de produire une migration inverse de la liaison éthylénique des acides α-alcoylacryliques. D'une manière générale, la double liaison émigre dans la chaine la plus longue soit en αβ pour donner un acide non saturé isomère, soit en βγ en donnant une γ lactone. Le mécanisme de la transposition a lieu vraisemblablement par hydratations et déshydratations successives.

— Soudure de la leucine naturelle à l'acide carbamique Note de MM. Hugounencq et Albert Morel.

La leucine se dissout à 130°-135° avec dégagement d'ammoniac dans l'urée fondue. Le composé obtenu est blanc cristallisé en aiguilles fines fusibles entre 200 et 210° en se décomposant en l'acide leucine hydantoïque

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \quad\rangle CH - CH^2 - CH\,.\,COOH \\ CH^3 \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; AzH \\ \qquad\qquad\qquad CO\langle \\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; AzH^2 \end{array}$$

chauffé au-dessus de 150°, cet acide se transforme en anhydride ou leucine hydantoïne.

— Sur une nouvelle méthode de synthèse des cétones saturées par la méthode de réduction catalytique. Note de M. Georges Darzes.

Cette nouvelle méthode consiste à hydrogéner à 180-190°, au moyen d'un catalyseur obtenu en réduisant l'oxyde de nickel à une température comprise entre 240-245° C, des cétones non saturées.

— Observations de la comète Borrelly (1904 *e*) faites à l'Observatoire de Besançon. avec l'équatorial coudé. Note de M. P. Chofardet.

— Observations de la comète Borrelly (*e*, 1904) faites à l'Observatoire d'Alger à l'équatorial coudé de 0,918 m. Note de MM. Rambaud et Sy.

— Esquisse orogénique des chaînons de l'Atlas au nord-ouest de Chott-el Hodna. Note de M. Savornin.

— Sur l'existence et la situation technique anormale de dépôts éocènes en Nouvelle-Calédonie. Note de MM. J. Deprat et Piroutet.

— Observations géologiques recueillies par la mission Chari-Lac Tchad. Note de M. Courtet.

— Constitution à l'étude chimique des sols des eaux et des produits minéraux de la région du Chari et du Lac Tchad. Note de M. Alexandre Hébert.

Les échantillons des principaux types de sols cultivés par les indigènes sont fortement sablonneux et généralement très-riches en azote, mais ils sont presque complètement dépourvus de chaux, de potasse, de magnésie, et d'acide phosphorique et contiennent une assez forte quantité d'argile et de sels de soude. Le seul minerai rencontré en grande abondance est le minerai de fer très-abondant dans le bassin du Chari. Un échantillon de ce fer trouvé dans le pays de l'Oulgou présentait la composition suivante :

Oxyde ferrique	41,50
Oxyde de manganèse (Mn^3O^4)	1,10
Alumine.	5,61
Chaux	0,73
Magnésie	0,54
Acide sulfurique.	0,07
Acide phosphorique	1,17
Gangue ou parties insolubles	37,58
Perte au feu	11,70

On y rencontre aussi du natron ou carbonate de sodium naturel, du chlorure de sodium. Enfin sur les bords du lac Tchad on trouve des efflorescences cristallines composées de sulfate de sodium hydraté et d'un peu de sels de potassium, calcium et magnésium provenant de l'évaporation des eaux d'inondation du Chari.

— Sur la source Hamman Moussa près de Tor (Sinaï). Note de MM. Fourteau et Georgiadès.

La source de Hamman Moussa appartient à la catégorie des sources chlorurées sodiques avec sulfates et se rapproche beaucoup de la source de Wiesbaden, de l'une des sources de Kissingen et surtout de la source Hamman Selam dans le bassin de Hodna (Algérie). Voici sa composition par litre

	grammes
Matières organiques	0,0261
Chlorure en NaCl	6,447
Sulfates en SO^4H^2.	1,036
Phosphates	traces
Acice carbonique total	0,542
Potasse.	0,200
Chaux	1,034
Magnésie	0,562

— L'Homme et le Mammouth à l'époque quaternaire sur l'emplacement de la rue de Rennes. Note de M. Capitan.

— Assimilation chlorophyllienne en l'absence d'oxygène. Note de M. J. Friedel.

— Une Bignoniacée à Gomme de Madagascar. Note de M. Jumelle.

Le *stereospermum euphorioides* appelé *mangarahara* par les Sakalaves produit une gomme contenant un peu de tanin entièrement, quoique difficilement, soluble dans l'eau, elle est en outre soluble dans l'alcool, l'acétone et le terpinéol.

— Les effets physiologiques de l'ovariotomie chez la chèvre. Note de MM. P. Océanu et A. Babes.

M. Emm. Pozzi Escot adresse une note ayant pour titre : « Etude de quelques dérivés de l'acide amidoéthanoïque et synthèse et propriétés des acides thiohydantoïques monosubstitués.

— **Séance du 23 janvier.** — Nouvelles recherches sur les altérations séculaires des substances hydrocarbonées d'origine organique. Note de M. Marcelin Berthelot.

Les substances analysées par un chimiste du Collège de France à 150 francs par mois provenaient du contenu de fioles trouvées dans des fouilles faites en Egypte. Elles avaient une réaction acide, une odeur de corps gras altéré avec nuance aromatique et bitumineuse. D'après les analyses qui ont été faites, les matières représentent les produits d'une oxydation lente séculaire. La matière première devait être le résultat d'un mélange d'une huile grasse mélangée avec des baumes résines, bitumes etc. L'huile serait l'huile de ricin.

— Quelques métaux trouvés dans les fouilles archéologiques en Egypte par M. Berthelot.

Les échantillons analysés toujours par le collaborateur anonyme et provenant de l'ancienne Egypte étaient constitués par un alliage de cuivre et d'étain ne contenant pas d'arsenic, d'argent, de fer, de zinc, de calcium en proportions sensibles.

— Sur l'augmentation de volume de la fonte liquide, saturée de carbone au four électrique au moment de sa solidification. Note de M. Henri Moissan.

L'auteur qui n'a pu encore digérer l'article de M. Combes laisse refroidir *lentement* un creuset de graphite contenant de la fonte, était-elle pure? ou renfermait-elle de la silice, comme celle qui a servi à M. Moissan, à préparer ces fameux cristaux de diamant (!) laissant un résidu de 16 %, saturée de carbone. Il a observé ! qu'à un moment donné il se produisait une goutte de liquide fondu venant émerger à la surface de la croute fermée par refroidissement. Ce phénomène serait dû d'après l'auteur à la dilatation de la fonte qui aurait brisé, en se refroidissant, la croute superficielle en des endroits de faible résistance. Il faudra décidément que notre collaborateur M. Combes reprenne la plume et rive son clou à l'homme aux faux diamants.

Etude des photographies lunaires· Considérations sur la marche de la solidification dans l'intérieur d'une planète. Note de MM. Lœwy et Puiseux.

— Présentation de trois volumes des Annales de l'Observatoire de Nice. Note de M. Basset.

— Sur une récente ascension du Vésuve. Note de M Janssen.

— Calcul des ponts en arc et des ponts suspendus. Note de M. Considère.

— Observations de la comète Borrelly (1904 *e*), faites au grand équatorial de l'Observatoire de Bordeaux. Note de M. G. Rayet.

— S. A. S. le prince de Monaco présente le fascicule XXIII des résultats des campagnes scientifiques

M. Emile Picard présente la seconde édition du tome II de son *Traité d'analyse.*

accomplies sur son yacht par Albert Ier prince souverain de Monaco.

— M. le ministre de l'Instruction publique et des Beaux Arts invite l'Académie à lui adresser une liste de candidats à la chaire d' » histoire naturelle des corps organisés », vacants au Collège de France par suite du décès de M. Marey.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les ouvrages suivants : « 1° Cours de chimie à l'usage des étudiants du P. C. N par M. de Forcrand.

Tome II. Chimie organique. — Chimie analytique. »

2° Traité des maladies des vins. Description, étude, traitement par M. Semichon.

— Sur les familles de surfaces à trajectoires orthogonales planes. Note de M. S. Carrus.

— Note sur la communication précédente par M. Gaston Darboux

— Sur l'approximation des fonctions par polynomes dans ses rapports avec la théorie des équations aux dérivées partielles ; application au problème de l'état initial en physique mathématique. Note de M. Buhl.

— Sur une surface hyperelliptique. Note de M. E. Traynard.

— Sur les intégrales de différentielles totales appartenant à une surface irrégulière. Note de M. Castelnuovo.

— Sur les équations différentielles linéaires du second ordre renfermant un paramètre. Note de M. Tzitzeica.

— Sur un théorème de M. Borel. Note de M. Riesz.

— Sur la déviation des graves vers le sud et sur la courbure des lignes de force. Note de M. Maurice Fouché.

— Champ magnétique auquel est soumis un corps en mouvement dans un champ électrique. Note de M. H. Pellat.

Sur les ions de l'atmosphère. Note de M. P. Langevin.

— Contribution à l'étude de l'ionisation des flammes. Note de M. Pierre Massoulier.

— Sur les coefficients d'aimantation spécifique des liquides. Note de M. G Meslin.

De l'action de très-basses températures sur la phosphorescence de certains sulfures. Note de M. F. P. Le Roux.

— Rappel d'un mémoire de MM. A. et L. Lumière.

— Sur un nouveau métal radifère. Note de J. Danne.

Certains terrains plombifères situés aux environs d'Issy-l'Evêque, dans la Saône-et-Loire renferment,

du radium. Les matières radioactives de ces terrains sont une pyromorphite, des terrains plombifères et des pegmatites, mais c'est le plus souvent la pyromorphite qui contient le radium. Aucun de ces minéraux ne contient d'uranium. La teneur en radium est variable, une tonne de minerai peut fournir des quantités de bromure de radium de l'ordre de grandeur du centigramme.

— Dissociation des sels de strychnine décelée par leur pouvoir rotatoire. Pouvoir rotatoire dans les séries homologues. Influence de la double liaison. Note de M. J. Minguin.

Si l'on appelle *déviation première* celle qui correspond aux quantités théoriques de base et d'acide et déviation permanente celle qui résulte de l'addition d'un excès d'acide, on constate que pour un certain nombre de sels de strychnine la déviation première est bien différente de la déviation permanente ; c'est-à-dire que l'angle observé change quand on ajoute plus d'acide que n'en réclame la quantité théorique ; puis, à un moment donné, il reste constant quel que soit l'excès d'acide. Pour d'autres sels les déviations sont sensiblement les mêmes. On ne peut expliquer ces résultats qu'en admettant une sorte d'hydrolyse ou dissociation partielle de la molécule des sels de strychnine au sein du mélange d'alcool benzylique et d'alcool. Cette dissociation doit être d'autant plus grande que l'acide est plus faible. Pour une série homologue, la déviation permanente, pour une même concentration moléculaire, est sensiblement constante (formiate, acétate, propionate, butyrate, etc.). Enfin la double liaison exerce une influence sur l'activité optique de la molécule dans laquelle elle se trouve.

— Sur le méthylamidure de cœsium. Note de M. E Rengade.

La méthylamine dissout à froid le cœsium métallique, la solution de cœsium méthylammonium ainsi obtenue se décompose rapidement avec dégagement d'hydrogène, en donnant du méthylamidure de cœsium, composé cristallisé, très instable, détonant par une brusque élévation de température ou par le contact de l'air humide Une température de 120° le décompose sans explosion en hydrogène et cyanure de cœsium. L'eau agissant très-lentement produit de la méthylamine et de l'hydrate de cœsium.

— Action du pentachlorure de phosphore sur les amines cycliques tertiaires, synthèses des matières colorantes et formation de phosphore. Note de M. P. Lemoult. L'action du pentachlorure de phosphore sur la monométhylaniline ne donne pas le produit substitué.

$$PCl\left(Az\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}\right)^4$$

Pour l'obtenir on a essayé l'action du pentachlorure sur la diméthylaniline. Dans ces conditions il y a formation du produit déjà signalé par Michler et Walder, ainsi que de la leucobase du violet hexamethylé et des deux colorants qui dérivent de ces corps, puis un produit cristallisé peu riche en phosphore, puis un produit orangé amorphe riche en phosphore, puis ce métalloïde lui-même sous forme de phosphore blanc Quant à la réaction qui engendre les dérivés du di et du triphénylméthane et qui constitue la synthèse des colorants ; elle s'explique aisément par la tendance à la formation du chlorure de méthyle qui apporte le « C Central. » Cette réaction réussit très bien avec la méthyléthylaniline, la diméthyl-o-toluidine (colorants violets) ; la méthylbenzylaniline (colorant vert à odeur de chlorure de benzyle) ; la méthyldiphénylamine (très beau colorant bleu), mais par contre, elle ne donne pas de matières colorantes avec la diméthyl-p-toluidine, la diéthylaniline, et l'éthylbenzylaniline quoique cependant ces corps donnent lieu à d'assez vives réactions. Ces faits montrent que la synthèse au moyen de PCl^3 nécessite une amine cylique tertiaire

$$R - (1)\ Az\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}$$

dont la position para soit libre et dont au moins un des groupes R_1 ou R_2 soit un CH^3. Ni $POCl^3$ ni PCl^3 ne donnent, dans les mêmes conditions, de colorants avec les amines de la première catégorie.

— Produits d'oxydation de l'octohydrure d'anthracène ; dihydro-oxanthranol et hexahydroanthrone. Note de M. Marcel Godchot.

L'octohydrure d'anthracène, oxydé énergiquement à l'acide chromique donne de l'anthraquinone ; par des actions plus ménagées à la température ordinaire, il donne avant ce produit ultime de l'oxydation des dérivés intermédiaires : ceux-ci correspondent à des hydrures d'anthracène et renferment un ou deux atomes d'oxygène. On peut, en effet, isoler dans les produits d'oxydation un dihydro oxanthranol et une hexahydro-anthraquinone.

Le dihydro-oxanthranol

$$C^6H^4\begin{matrix}C\,(OH)\\C\,(OH)\end{matrix}C^6H^4$$

se présente sous forme de grandes aiguilles prismatiques jaune clair, fondant à 159° sous décomposition. A chaud, il se dissout facilement dans l'alcool, la benzine, le toluène, l'acide acétique. Il n'est pas plus récent.

L'hexahydroanthrone $C^{14}H^{16}O$ cristallise en petites tables, dures, transparentes, fondant à 45°5. Elle est très soluble dans presque tous les dissolvants

Thymomenthol et dérivés Note de M. Léon Brunel.

En hydrogénant à 160° le thymol par la méthode de MM. Sabatier et Senderens on obtient un hexahydrothymol désigné sous le nom de thymomenthol, le corps se présente sous la forme d'un liquide sirupeux, incolore présentant une forte odeur de menthe ; sa densité est 0,913 à 0° ; il cristallise par le

froid en une masse qui fond entre 5° et 0°. Il bout à 215°5. Déshydraté par l'anhydride phosphorique ou le bisulfate de potassium, il donne un tetrahydrocymène ou thymomenthène ayant une densité de 0,823 à 0° et bouillant à 167-168° quand on éthérifie par les acides le thymomenthol ce dernier subit une transposition moléculaire et donne des éthers d'un stéréovisomère β. Ce stéréoisomère ne se produit que pendant l'éthérification, car les deux thymols donnent la même acétone, la thymomenthone $C^{14}H^{18}O$.

— Contribution à l'étude des derivés du benzodihydro-furfurane. Note de MM. A. Guyot et J. Catel.

Lorsqu'on fait réagir un large excès de bromure de phénylmagnésium sur le phtalate neutre de méthyle ou l'o-benzoylbenzoate de méthyle, on obtient dans les deux cas un même composé bien cristallisé, fondant à 118° répondant à la formule $C^{26}H^{20}O^2$ qui doit être le triphényloxy α-α' benzo-β-β' dihydro α-α' furfurane de constitution suivante :

$C(C^6H^5)(C^6H^5)$ — O — $C(OH)(C^6H^5)$ (cycle benzénique)

le composé grâce à la présence d'un hydroxyle carbinolique, ce corps se condense facilement avec la diméthylaniline (p. f. 177°) le phénol, l'aniline et la plupart des phénols et amines aromatiques en donnant des dérivés du type suivant :

$C^6H^4 < \begin{matrix} C(C^6H^5)(C^6H^5) \\ O \\ C(C^6H^5 - R)(C^6H^5) \end{matrix}$ ou R = — $Az(CH^3)^2$ — AzH^2 — OH, etc.

Traité par l'amalgame de sodium en solution alcoolique le triphényloxybenzodihydrofurfurane donne l'o-benzhydryltriphénylcarbinol

$C^6H^4 < \begin{matrix} COH(C^6H^3)(C^6H^5) \\ CH . OH - C^6H^5 \end{matrix}$

— Sur la valeur agricole des matières humiques. Note de M. J. Dumont.

En résumé les matières humiques, sous une certaine forme, possèdent une réelle valeur et peuvent agir sensiblement sur les rendements et parfois même sur la composition des plantes. C'est aux humophosphates et aux composés phosphohumiques qu'on doit certainement attribuer l'action fertilisante des matières humiques.

— Sur un caractère elliptique de la nouvelle comète Borrelly (1904 *e*). Note de M. Fayet.

D'après la détermination des éléments de l'arc décrit par cette comète on peut conclure avec un certain degré de certitude que cette comète a une durée de révolution de 8 années. La comète de 1783 paraît être celle qui présente le plus de ressemblance avec la comète actuelle.

— Pendule électrique à échappement libre. Note de M. Ch. Féry.

— Sur les azotates de potasse et d'ammoniaque et sur la loi de Bravais. Note de M. Frédéric Wallerant.

— Le Bassin houiller de la Lorraine française. Note de M. Francis Laur.

— Sur le niveau diatomifère du ravin des Egravats, près le Mont Dore (Puy-de-Dome). Note de M. Lauby.

— Sur la biologie et l'anatomie des suçoirs de *l'Osyris Alba*. Note de M. A. Fraysse.

— Sur la biologie des Cestodes. Note de MM Jammes et Mandoul.

— Action du magnésium et de la magnésie sur les microbes. Note de M Dienert.

— M. G. T. Bennett adresse à l'Académie une lettre dans laquelle il fait ressortir qu'un théorème relatif à la transformation d'un mouvement de rotation autour d'un axe en un mouvement de rotation autour d'un autre axe signalé à la page 1068, t. CXXXIX des *Comptes rendus* et attribué à M. Borel a été publié par lui une année auparavant, le 4 décembre 1903 à la page 177 de la revue *Engineering*.

— M. Alfred Brust adresse une note ayant pour titre : « De l'Application des ondes électriques hertziennes pour éviter les abordages en mer.

Séance du 30 Janvier. — Sur quelques expériences nouvelles relatives à la préparation du diamant. Note de M. Henri Moissan.

L'auteur dit avoir de nouveau obtenu du diamant par sa méthode, c'est-à-dire celle de Marsden. Nous n'insisterons pas pour le moment. mais nous nous contenterons de signaler qu'il a dans certaines expériences additionné la fonte carburée de sulfure de fer et qu'il a obtenu plus de diamant qu'avec la fonte seule qui, grâce à la silice ne lui donnait que des cristaux à 16 % de résidu, c'est-à-dire du sili-

ciure de carbone. Or si nous nous reportons à la séance du 6 février 1893 nous retrouverons une communication de feu le professeur Friedel. Dans cette note le regretté professeur fait connaître qu'il a entrepris des expériences sur la reproduction du diamant par décomposition du sulfure de carbone et l'action du soufre sur de la fonte riche en carbone en VASE CLOS. Il a obtenu ainsi une poudre noire rayant le corindon. Il met sous les yeux de l'Académie le saphir ainsi rayé mais comme il n'a pu procéder à l'analyse de son produit, M. Friedel qui n'est pas un Moissan tapageur et bien qu'il ait traité cette poudre par l'acide azotique et le chlorate de potasse, et bien que sa propriété de rayer l'alumine cristallisée soit indéniable en véritable savant n'ose donner les résultats comme probants de la production du diamant ».

Il dut faire cette communication prématurée avant que ses résultats fussent complets à cause de la publication de la soi disant découverte de M. Moissan à laquelle il avait cru tout d'abord comme tout le monde. Plus tard il était complètement revenu sur cette prétendue découverte. Ainsi donc, si l'on a du diamant par la méthode de Friedel, M. Moissan n'aura fait que répéter une expérience connue puisque M. Friedel par une méthode qu'il a donnée le premier en aurait obtenu avant lui, mais il est à remarquer que ce dernier avait encore avant lui eu recours à l'emploi du sulfure de fer et que dans ce cas la priorité de la production de cette gemme, si c'est du diamant, reviendrait à M. Friedel et non à M. Moissan qui reste avec son bloc de fonte et ses cristaux de carborundum sur les bras.

— Synthèse dans la série anthracénique. III. Dihydrure d'anthracène γ-tétraphénylé et ses dérivés. Note de MM. HALLER et A. GUYOT.

Pour obtenir le dihydrure d'anthracène γ-tétraphénylé et ses dérivés on condense en liqueur acétique l'aniline ou les amines primaires sous forme de chlorhydrate avec des phénols. On a préparé ainsi le dihydrure d'anthracène γ-tétraphénylé diméthylamine qui est en petits cristaux fondant vers 285°, le dérivé diéthylamide qui fond à 216°; le dérivé hydroxylé qui fond à 308°, enfin le dérivé monoamide fusible à 320° le dernier se laisse diazoter, et le diazo obtenu se combine au β-naphtol pour donner naissance à un colorant rouge.

— Traitement mixte des trypanosomiases par l'acide arsénieux et le trypanroth. Note de M. A. LAVERAN.

Le traitement de la trypanosomiase produite par le *Trypanosoma Gambiense* qui est l'agent de la maladie du sommeil, au moyen du traitement mixte avec l'acide arsénieux et trypanroth a donné des résultats très favorables chez les animaux qui y ont été soumis. Il est prudent de ne pas dépasser $1^{m},5$ d'acide arsénieux par kilogramme d'animal. La solution employée a été la suivante : eau distillée 250 grammes, chlorure de sodium chimiquement pur 1,70, arsénite de sodium chimiquement pur 1,63. On ajoute une goutte de solution de soude pour rendre la liqueur franchement alcaline et on stérilise à l'autoclave. 1 centimètre cube de la solution représente 4 milligrammes d'acide arsénieux. Chaque traitement se compose d'une injection d'acide arsénieux ($0^{mg},1$ pour 20 grammes d'animal et 48 heures après, d'une injection de trypanroth (2 milligrammes pour 20 grammes d'animal. Toutefois les doses à prescrire doivent être rigoureusement déterminées pour chaque espèce d'animal, ce qui est particulièrement difficile pour l'homme.

— Faculté que le béton armé possède de supporter de grands allongements. Note de M. CONSIDÈRE.

— M. L. BACHELIER soumet au jugement de l'Académie un nouveau mémoire intitulé : *Probabilités continues du troisième genre.*

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance l'ouvrage suivant : « Cours du Collège de France de 1880 à 1904 et Travaux de laboratoire de 1875 à 1904, par Ch. A François Franck ».

— Sur une nouvelle comète à courte période, 1904 *e* (Borrelly, 28 décembre 1904). Note de M. FAYET.

— Ombre secondaire observée sur les anneaux de Saturne en octobre, novembre et décembre 1904. Note de DOM M. AMANN et DOM CL. ROZET.

— Sur une propriété des ensembles fermés. Note de M. EMILE BOREL.

— Sur les zéros des fonctions entières d'ordre infini non transfini. Note de M. ED. MAILLET.

— Sur la précision des positions géographiques obtenues au cours de voyage avec l'astrolabe à prisme. Note de M. DRIENCOURT.

— Sur un enregistreur des ions de l'atmosphère Note de MM. P. LANGEVIN et M. MOULIN.

— Sur la trempe des bronzes. Note de M. LÉON GUILLET.

La conclusion de cette note est que la trempe des bronze faite entre 600 et 800° améliore considérablement les résultats des essais de traction.

— Sesquioxyde de fer colloïdal, modification brune. Note de M. P. NICOLARDOT.

L'auteur arrive à ce résultat que les différents oxydes ferriques colloïdaux soit qu'il proviennent du chlorure, du bromure, de l'acide ou du nitrate retiennent toujours un peu de l'élément auquel le fer était combiné.

— Sur la chloruration de la méthyléthylcétone. Note de M. KLING.

Dans la chloruration de la méthyléthylcétone il ne se produit que deux monochlorocétones isomères bouillant l'une à 114° et l'autre à 134°. La première donne par saponification en un cétoalcool de formule $CH^3CHOHCOCH^3$ tandis que la seconde a pour formule $C^2H^5COCH^2Cl$ comme l'indique sa transformation en glycol primaire et secondaire

— Action de l'acide azotique dilué sur les fibres végétales. Note de M. JARDIN.

Les composés oxygénés de l'azote et spécialement l'acide azotique dilué sont susceptibles de provoquer des oxydations lentes des fibres végétales; ce procédé offre sur le procédé d'oxydation par expositions sur pied des avantages d'économie de temps et de main-d'œuvre.

— Sur la fiedlerite. Note de M. A. DE SCHULTEN.

L'analyse d'une fiedlerite trouvé dans les scories plombeuses athéniennes immergées du Laurium a donné les résultats suivants :

Cl	17,48
Pb.	51,01
PbO	29,02
H^2O	2,33

Ces proportions correspondent aux formules

$$PbO \,.\, 2\, PbCl^2H^2O \quad \text{ou} \quad 2\, PbOHCl \,.\, PbCl^2$$

— Les sels de la région du Tchad. Note de MM. Courtet.

Les sels trouvés dans les lagunes situées aux alentours du Lac Tchad sont constitués par du chlorure de sodium impur, du sulfate de magésie, du sulfate de soude et du natron ou carbonate de soude.

— Sur le parasitisme de *l'Osyris Alba*. Note de M. A. Fraysse.

— Sur les changements de composition du fruit des cucurbitacées. Note de M. Le clerc du Sablon.

— Sur la composition chimique et la signification des grains d'aleurone. Note de M. S. Posternak.

Les grains d'aleurone contiennent de l'azote, du phosphore, du soufre, du silicium, du potassium, du magnésium, du calcium, du fer et du manganèse. Cependant les compositions de ces divers éléments ne sont pas constantes et varient suivant les espèces de végétaux.

— Préparation de moûts de pommes pratiquement stériles. Note de M. Perrier.

— Du mode de fixation dorsale du *Lernæenicus Sardinæ* sur son hôte. Note de M. Marcel Baudouin.

— Existence du rachitisme intra-utérin Note de MM. Charrin et L. Play.

— Sur les plis couchés de Saint-Jean-de-Buèges (Hérault). Note de M. René Nicklès.

— Sur les ascensions de cerfs-volants exécutées sur la Méditerrannée et sur l'Océan Atlantique à bord du Yacht de S. A. S. le prince de Monaco en 1904. Note de M. Hergesell.

— Sur l'existence de hautes terrasses dans l'Oural du Nord. Note de MM. L. Duparc et F. Pearce.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 4 janvier 1905.

Chromaline. Application de ce mordant, par M. Abt. — Le rapporteur. M. R. Kæufer, a répété les expériences de M. Abt. Le comité vote l'impression du travail de M. Abt, suivi du rapport de M. Kæufer.

Enlevages colorés sur fonds azoïques au moyen de l'hydrosulfite-formaldéhyde. — Pli cacheté Em. Zundel. Les Farbwerke Höchst adressent au comité une réclamation de priorité au sujet de ces fabrications.

L'examen de cette réclamation est confié à M. H. Schmid, dont le rapport sur les plis Zundel, Kurtz Frères Kœchlin Jeanmaire, qui devait figurer au procès-verbal de ce jour, est renvoyé à la séance de février, en raison de cette réclamation.

Colorant de la famille des oxazines, par M. E. Nœlting. — Pli cacheté nº 742, du 28 août 1893. Ce travail a été examiné par MM. Ch. Vaucher et De la Harpe, qui en proposent le dépôt aux archives, tout en constatant que M. Nœlting a très probablement été, de fait, le premier à avoir préparé les colorants qu'il spécifiait dans son pli cacheté, colorants n'ayant guère de valeur industrielle. Le comité accepte ces conclusions.

Mordant de chrome. Sa modification par l'action du silicate de soude ou de la soude caustique. — M. Cam. Favre, dans son pli cacheté nº 1307, du 7 décembre 1901, constate que l'impression du silicate de soude sur mordant de chrome diminue l'affinité de celui-ci pour les matières colorantes, tandis que la soude, dans les mêmes conditions, produit un effet inverse et augmente la capacité tinctoriale du mordant vis-à-vis des matières colorantes.

Ces propriétés ont permis à l'auteur de réaliser des articles camaïeux très francs ; des échantillons de diverses couleurs accompagnent le pli dont l'examen est renvoyé à M. Alliston.

Jaune vif enlevage sur rouge de para. — Pli cacheté nº 1401, du 4 juillet 1903. MM. A. Dondain et G. Corhumel impriment sur rouge de para à 20 grammes β-naphtol par litre, 20 grammes paranaphtoline (Wacker-Schmitt) et développé en diazo-paranitralinine, une couleur à la gomme Labiche renfermant par kilogramme 200 grammes acétate de plomb + 250 grammes hydrosulfite *NF*. — Vaporisage 4' à 100°. Passage en chaux caustique 5 grammes par litre demi-minute au bouillon, puis en bichromate de soude 10 grammes par litre, au bouillon. — Savonnage.

L'examen de ce procédé est remis à M. Henri Schmid.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 11 novembre 1904

Préparation de nouvelles matières colorantes se fixant au moyen de mordants métalliques. — Pli cacheté N° 411 du 28 septembre 1894, de MM. E. Ehrmann et A. Poirrier, ouvert à la dernière séance générale. Les auteurs du pli décrivent des nouvelles matières colorantes qu'ils obtiennent en condensant la mono ou la dinitrosorésorcine avec une amine ou un phénol en présence d'acide chlorhydrique et en condensant de la même manière la mono avec la dinitrosorésorcine. M. Justin-Mueller est chargé de l'examen de ce pli.

Effets de relief sur draps. — Pli cacheté N° 412 de M. Hommey, ouvert à la dernière séance générale. L'auteur décrit un procédé pour obtenir sur étoffe de laine (draps) des effets de relief dans le genre du velours frappé. Il imprime dans ce but une couleur contenant, par litre, 200 à 250 grammes de chlorate d'alumine à 22° Bé et 10 grammes d'acide nitrique à 36° Bé, puis vaporise 1 à 1 heure 1/2. Pour les étoffes légères, il matte au préalable l'envers avec une solution de bisulfite ou sulfite de soude à 10 sur 100. L'impression peut se faire sur tissu teint. Pendant le vaporisage une partie de la laine des endroits imprimés est détruite, d'où il résulte le relief du fond non imprimé. Le Comité décide l'impression de ce pli.

Alun de chrôme et de soude cristallisé. — M. André Dubosc présente au Comité de beaux cristaux de ce sel double qu'il a obtenu en milieu acide Il est à remarquer qu'on n'arrive généralement pas à faire cristalliser ce sel double. Notre collègue s'est convaincu par l'analyse que les cristaux qu'il a entre les mains sont bien de l'alun de chrôme et de soude, il se réserve de revenir sur la question.

Métamorphose de l'acide anthracène disulfoné-1-5. — Pli cacheté N° 403 de MM. Poirrier, Rosensthiel et Chapuis, M. Justin-Mueller rend compte de l'examen de ce pli et le Comité en vote l'impression au bulletin suivie de la note du rapporteur.

Noir d'aniline. — M. O. Piequet rend compte de l'état de ses travaux, il estime qu'il pourra en commencer la lecture à la prochaine séance du Comité. M. le Président propose, si c'est nécessaire, de tenir des séances supplémentaires pour la lecture du travail de notre collègue

M. O. Piequet indique en outre qu'il a trouvé dans un livre d'Hellot, datant de 1740, que cet auteur parle d'une liqueur qui peut être considérée comme ayant été de l'aniline. Dans le livre cité, Hellot dit qu'en distillant de l'indigo, on obtient une liqueur qui fait l'effet de l'esprit volatil de l'urine. Notre collègue considère par cela que l'aniline a déjà été obtenu avant Unverdorben, quoique inconsciemment.

Séance du 16 décembre 1904.

Note sur un bleu vert appartenant à la classe des bleus patentés. — Pli cacheté n° 417 de MM. Poirrier et Léon Lefèvre du 14 novembre 1894, les auteurs décrivent la préparation du colorant cité.

Note sur un bleu vert homologue du vert malachite. — Pli cacheté n° 418 de MM. Poirrier et Léon Lefèvre du 20 novembre 1894, ce pli fait suite au précédent. M. Justin-Mueller est chargé de l'examen de ces deux plis.

Noir d'aniline. — M. O. Piequet commence la lecture de sa traduction de l'ouvrage de MM. Noelting et Lehne.

La lecture du travail de M. Piequet demandant plusieurs séances, le Comité décide de tenir des séances supplémentaires, la première aura lieu le 23 courant.

Degorgeage des tissus de laine foulés à l'aide de l'électricité. — M. Ed. Justin-Mueller entretient le Comité d'un nouveau procédé de dégorgeage de tissus de laine, de M. Baudot, qui est le suivant Les tissus de laine foulés au lieu d'être dégorgés en boyaux pendant plusieurs heures comme cela se fait jusqu'à présent, passent au large et à la continue par une cuve à roulettes à plusieurs compartiments, les premiers contiennent une solution de carbonate de soude de 4 à 5 Bé et ils sont en outre munis d'électrodes. Les autres compartiments contiennent de l'eau chaude pour le nettoyage final. Pendant le passage par les premiers compartiments, le savon et l'huile provenant de l'ensimage, si le tissu a été foulé en gras, qui après le foulage est partiellement saponifiée ou simplement émulsionnée, est éliminé du tissu et l'oléïne est, pour ainsi dire, instantanément régénérée. Le fait est qu'elle s'amasse à la surface du bain d'où elle s'écoule, à mesure, par un trop-plein et est recueillie. Le mécanisme de ce procédé n'est pas encore bien connu, mais il est vraisemblablement le suivant : le courant électrique décompose à mesure le carbonate de soude en soude caustique et en gaz acide carbonique. La soude caustique à l'état naissant faciliterait la dissolution du savon se trouvant dans le tissu et d'un autre côté saponifierait l'oléïne simplement émulsionnée qui peut s'y trouver. Le gaz acide carbonique en se dégageant décomposerait le savon en mettant l'oléïne en liberté qui s'amasse à la surface. Le bain de cette façon a constamment sa même action, vu qu'il est débarrassé à mesure du corps (de l'oléïne) qui pourrait lui enlever son efficacité. Le dégorgeage de ce fait est très rapide, on peut en effet, selon les tissus, dégorger jusqu'à 10 pièces à l'heure. Le bain de carbonate de soude est chauffé à environ 40° C. et il est, évidemment, renourri pendant le travail.

Un des grands points de ce procédé est la récupération de l'oléïne, qui par les anciens procédés, soit par ceux actuellement en usage, ne peut se faire que par des installations onéreuses.

Cette communication a donné suite à une discussion intéressante à laquelle prirent principalement part outre le rapporteur, MM Emile Blondel, A. Dubosc et O. Piequet.

M. Justin-Mueller, dans une prochaine séance, reviendra avec plus de détails sur ce procédé intéressant.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-NEUVIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIX[e] — I[re] PARTIE

Livraison 760 AVRIL **Année 1905**

LE FOUR ÉLECTRIQUE

SON ORIGINE, SES TRANSFORMATIONS ET SES APPLICATIONS

Par **M. Adolphe Minet**

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

L'Industrie du Four Electrique, qui comprend d'une manière générale les applications de l'électricité à la métallurgie et à la *Chimie par voie sèche*, date à peine de vingt ans et, de toutes les industries qui se rattachent à l'électrochimie, c'est certainement celle qui a pris le plus grand développement.

En fait, la puissance motrice globale qui actionne aujourd'hui les usines électro-métallurgiques, y compris celles qui sont appliquées à la préparation des carbures métalliques, ne s'élève pas à moins de 500 000 chevaux, dont la majeure partie est empruntée aux *Forces Naturelles* (1).

Un des principaux facteurs de l'économie industrielle des nouvelles méthodes étant la production à bon marché des puissances motrices considérables qu'elles emploient, leur expansion devait entraîner d'importants progrès dans l'art de capter les forces naturelles et plus particulièrement les puissances hydrauliques.

Il est certain que la petite industrie savait depuis longtemps mettre à profit les sources naturelles d'énergie — les moulins à vent et les roues hydrauliques en sont la preuve — mais la puissance de ces engins était relativement faible, tandis qu'une des premières conséquences du développement de l'électro-métallurgie a été l'aménagement de puissances hydrauliques à haute chute et à grand débit, mettant en jeu par conséquent des forces motrices considérables.

Si d'autre part on remarque que la plupart des grandes chutes d'eau sont situées dans des régions qui avaient été privées jusqu'alors de toute industrie, les procédés nouveaux présentent un double avantage : en même temps qu'une augmentation, une meilleure répartition du patrimoine industrielle.

Depuis son origine jusqu'à ses premiers débuts dans l'industrie, c'est-à-dire pendant toute la première période où il ne franchit pas les limites du laboratoire, le Four Electrique s'était aussi affirmé comme un instrument précieux d'investigation, et une nouvelle chimie avait pris naissance :

(1) D'après une communication récente de M. Campbell Swinton à la British Association, la puissance globale des Usines Hydro-électriques appliquée à l'Industrie en général est de 1500 milliers de chevaux, ainsi repartis : Etats-Unis d'Amérique 530, Canada 230, Italie 210, France 160, Allemagne 81, Suède 71, Mexique 18, Autriche 16, Angleterre 12, Russie 10, Indes 7, Japon 3,5, Afrique du Sud 2,1, Vénézuéla 1,2, Brésil 0,8 milliers de chevaux.

la *Chimie des Hautes températures*. Son étude intéresse donc le savant, aussi bien que l'ingénieur et l'industriel.

Nous avons cherché, dans le présent travail à étudier le Four Electrique, au triple point de vue *historique, scientifique* et *industriel*.

Notre tâche est relativement facile pour ce qui concerne les deux premières périodes de son évolution telles que nous en fixons plus loin les limites, et pour lesquelles on possède du reste des données et des dates précises.

Il n'en est pas de même pour la troisième période.

Il semble alors qu'au fur et à mesure que le nombre des chercheurs augmente, que les faits nouveaux s'accumulent, et que les relations d'expériences se multiplient, certains points de la question s'obscurcissent au lieu de gagner en clarté.

C'est du reste le sort de beaucoup de sciences nouvelles de traverser plusieurs phases plus ou moins critiques, avant d'être établies sur des bases solides et définitives.

Au début, la découverte est accueillie avec indifférence ; on en conteste l'intérêt, si on ne lui trouve pas des antériorités imaginaires ; ensuite, lorsque les premières applications se développent, une foule de spécialistes cherche à travailler la question, à y ajouter un fait, un perfectionnement, une explication, en donnant à leurs conceptions, qui ne sont le plus souvent que des rééditions, une apparence de nouveauté, ou une importance qu'elles n'ont pas, mais toujours en évitant de citer les véritables promoteurs de la découverte ; comme si le temps ne devait pas faire rapidement justice de ces errements.

L'Industrie du Four Electrique n'a pas échappé à cette règle ; aussi l'auteur s'est-il donné la tâche de contrôler avec soin les faits qui en limitent et en caractérisent les étapes, et de les mettre en lumière avec impartialité.

La présente étude comprendra plusieurs mémoires ; les premiers consacrés à une revue générale de l'industrie nouvelle depuis son origine jusqu'à la fin 1904 ; les suivants aux développements postérieurs à cette date.

Chacun de ces mémoires contiendra, outre une introduction réservée aux questions d'ordre général, deux parties principales : l'une, descriptive, ou touchant la théorie particulière des Fours Electriques ; l'autre consacrée aux théories d'Electrochimie et de *chimie-physique*.

Le lecteur trouvera dans cette dernière partie les données générales, lui permettant de suivre notre argumentation sans qu'il ait besoin de recourir aux ouvrages spéciaux.

Un index bibliographique, indiquant les sources mêmes où nous avons puisé, terminera chacune des parties de ce travail.

DÉFINITIONS

On donne le nom de **Four Electrique** à tout appareil appliqué aux recherches par *voie sèche*, et où les réactions *physiques* et *chimiques* sont obtenues au moyen de l'*Energie Electrique*.

On appelle plus particulièrement **Méthodes Electro-thermiques** celles où l'électricité n'est utilisée que comme agent calorifique, et **Méthodes Electrolytiques**, les Méthodes où l'électricité remplit tout à la fois les fonctions d'agent calorifique et d'agent de décomposition.

A ces procédés on peut joindre les méthodes basées sur l'action des *effluves, étincelles, ondes ou rayons* d'origine électrique.

1° Les réactions observées dans les *Méthodes Electro-thermiques* peuvent être d'ordre purement physique, physico-chimique, ou chimique.

a) Par réactions *physiques*, nous entendons toutes celles où les changements que subissent, dans leurs propriétés ou leur état, les matières traitées, ne sont que temporaires c'est-à-dire, disparaissent lorsqu'on en supprime la cause. Par exemple : la dilatation, la variation de la conductibilité électrique, la fusion, la volatilisation, etc.

b) Nous désignerons plus particulièrement sous le nom de réactions *physico-chimiques*, les réactions qui se traduisent par un changement permanent dans la structure moléculaire des matières traitées, c'est à-dire un changement qui persiste lorsqu'on arrête l'action de l'énergie électrique, leur fonction chimique restant la même.

Parmi ces réactions, il en est qui, comme le recuit ou la trempe des métaux, se réduisent en un changement dans l'orientation, ou la constitution chimique des éléments étrangers au métal, avec pour celui-ci un changement d'état, et d'autres qui constituent un véritable changement allotropique, telle par exemple que la transformation du charbon amorphe en graphite.

On peut dire que dans les réactions physico-chimiques aussi bien que dans les réactions purement physiques, c'est surtout la *force de cohésion* qui est en jeu, la *force d'affinité* n'intervenant que dans les réactions secondaires.

c) Les réactions chimiques sont celles où la fonction chimique des substances traitées subit un changement complet et permanent, sous l'influence de la *force d'affinité*. Elles peuvent être de divers ordres : formation d'une combinaison, entre les éléments en présence, telle par exemple que la synthèse de l'acétylène par l'action de l'hydrogène sur le carbone, à la température de l'arc électrique ; $C^2 + H^2 = C^2H^2$; changement de constitution, par double réaction, ou par l'action d'un élément sur une combinaison, comme dans la préparation du carbure de calcium par l'action du carbone sur la chaux :

$$CaO + 3C = CaC^2 + CO.$$

La principale caractéristique des méthodes électro-thermiques est qu'on peut leur appliquer indifféremment un courant électrique *continu* ou *alternatif*.

2° Dans les *méthodes électrolytiques*, les réactions sont d'ordre chimique, en ce sens qu'elles se manifestent par des changements dans la constitution moléculaire des substances traitées, qu'on nomme *électrolytes*.

Ici, l'énergie électrique a une double fonction ; après avoir amené les substances à l'état de fusion, elle les maintient fondues (secondée, ou non par une source calorifique étrangère) et en provoque en même temps la décomposition.

Cette première réaction, *dite principale*, peut être accompagnée de réactions *secondaires*, résultant de l'action des éléments mis en liberté sur les électrodes ou sur l'électrolyte.

Les réactions secondaires peuvent être du même ordre que la réaction principale, c'est-à-dire électrolytiques et, dans ce cas, elles interviennent dans la formation de la force contre-électromotrice du système considéré, ou elles sont locales, c'est-à-dire indépendantes de ce système.

Dans les applications connues jusqu'à ce jour, et qui peuvent être classées parmi les méthodes électrolytiques, le courant employé est du mode *continu* ; toutefois, il n'est pas contraire à la théorie d'admettre qu'on ne puisse, dans des cas spéciaux employer aussi le courant *alternatif*.

3° Les réactions, qui font partie du *troisième groupe*, peuvent être physico-chimiques ou chimiques. Citons entre autres, le changement allotropique de l'oxygène, qui sous l'action de l'*effluve* se transforme en ozone ; la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène et la fixation de l'azote atmosphérique sous l'influence de l'*étincelle* électrique, etc.

Les appareils employés dans ces exemples ne se rattachent que très imparfaitement à ceux qu'on appelle communément les Fours Electriques, et si cependant nous en faisons mention c'est que, comme ceux-ci, ils mettent en jeu de l'énergie électrique pour provoquer et pour maintenir des réactions physiques ou chimiques.

Le courant qu'ils utilisent est du mode *alternatif*, ou *discontinu*, et cela uniquement en raison des dispositifs de la source électrique, (bobines d'induction, alternateurs, transformateurs, machines statiques), mais il est à prévoir que pour beaucoup de réactions qui entrent dans le troisième groupe, on pourrait employer des courants du mode continu.

Types généraux. — Les Fours Electriques forment deux groupes bien distincts, suivant que la résistance opposée au courant est solide ou liquide (Four à résistance) ou gazeuse (Four à arc).

Chacun de ces deux groupes se divise à son tour, selon que la résistance, quelle qu'en soit du reste la nature, est *indépendante* des matières traitées, *en contact ou non* avec ces matières, ou *constituée* en partie ou en totalité par ces matières mêmes.

D'autres subdivisions seront encore nécessaires pour indiquer le *genre* et le *mode d'action* de l'énergie électrique développée par le courant.

Dans les méthodes Electro-thermiques, cette action se réduit à une élévation de température des matières traitées et peut s'exercer de trois manières différentes : par *radiation*, par *conduction*, ou par *induction* ; avec les méthodes électrolytiques, on n'a à considérer que le mode par *conduction*.

Ce rapide aperçu donne déjà une idée de la variété que peuvent présenter les fours électriques ; si en effet les principes qui en règlent les dispositions générales, ou en d'autres termes en fixent la fonction, sont limités, par contre le nombre des problèmes de détails à résoudre, dans leur application industrielle notamment, est indéfini.

En réalité, pour chaque cas particulier, il y a lieu de déterminer, par exemple, la *nature*, les *dimensions*, les *positions relatives* des éléments constitutifs du four qui assurent à l'appareil, tout à la fois un fonctionnement régulier, une marche continue et de longue durée, enfin le meilleur rendement économique, c'est-à-dire la meilleure utilisation de l'énergie électrique mise en jeu.

ORIGINE ET HISTORIQUE

Si l'on considère comme origines d'un appareil, la découverte des phénomènes qui en constitueront plus tard les caractéristiques, ou des dispositifs qui en assurent les meilleures utilisations, on peut dire que les origines du Four électrique datent, de la mise en lumière des propriétés qu'a le courant électrique d'engendrer de la chaleur en traversant une résistance (solide, liquide ou gaz) et de décomposer les substances chimiques à fonctions acide, basique ou saline, aussi bien que de la découverte de l'arc voltaïque, qui est le plus puissant accumulateur d'énergie calorifique connu.

C'est à Humphry Davy qu'on doit la découverte de l'arc voltaïque (1813) qui constitue le premier exemple du Four électrique à arc, dans sa forme la plus élémentaire.

Ce physicien avait aussi réussi (1808-1810) à électrolyser les hydrates alcalins fondus, en constituant le premier type de four Cathode. (Méthode Electrolytique). En 1815, Pépys employa la chaleur engendrée par le passage du courant à travers un fil de fer entouré de carbone, pour obtenir la cémentation du métal, et établit ainsi un type particulier de four à résistance.

L'historique du Four Electrique peut être présenté de deux manières : chronologiquement, par exemple, en examinant les brevets obtenus dans les différents pays, et en passant en revue les descriptions d'appareils et les travaux qui ont paru dans les journaux scientifiques ou les livres spéciaux, mais sans faire de distinction entre les recherches qui sont du domaine scientifique ou industriel, ni s'occuper de l'influence que peut avoir eue telle ou telle découverte sur le développement de la question ; ou bien diviser par périodes bien marquées l'évolution du Four électrique, depuis ses débuts jusqu'à notre époque, en mettant en lumière pour chacune d'elles les faits les plus caractéristiques. C'est cette seconde manière que nous avons adoptée, comme étant tout à la fois la plus claire et la plus féconde en enseignements.

L'histoire des Fours électriques peut se diviser en trois périodes bien distinctes :

1re *Période.* — Fours de laboratoire (1808-1886).

2e *Période.* — Fours industriels (1886-1890).

3e *Période.* — Développement des applications industrielles du Four électrique, de 1890 à notre époque.

Première période. — *Fours de laboratoire* (1808-1886). — Nous avons mentionné plus haut les travaux de Davy et de Pépys. Voici les autres faits principaux qui illustrent la première période.

En 1844 et 1845, Napier emploie un appareil dans lequel le creuset qui recevait les substances traitées était pris comme cathode.

En 1849, Despretz, dans une communication à l'Académie des Sciences, parla de l'utilisation de la chaleur du courant dans deux types de four, l'un à résistance, l'autre à arc.

En 1853, Pichon et Johnson, chacun de son côté, proposèrent d'appliquer l'arc à la réduction des minerais.

De 1859 à 1863, se placent une série de recherches sur l'*électrolyse par fusion ignée* par Viement, Bunsen, Bunsen et Mathiessen, Henri Sainte-Claire Deville, Troost et Hiller, etc.

En 1879, Siemens construisit une série de fours à arc, fournissant ainsi les premiers exemples de véritables fours électriques, encore qu'ils ne franchissent pas, ainsi que tous les appareils de la première période, les limites du laboratoire ; il les applique à la fusion des métaux refractaires.

En 1880, Borchers imagina un type spécial de Four à résistance, le premier d'une série qu'il devait compléter plus tard, et avec lequel il réussit à réduire par le charbon, les oxydes qui jusqu'àlors avaient été considérés comme irréductibles ; dans le cours de ses premières recherches, en faisant agir, à très haute température le carbone sur la chaux, il réussit à faire du carbure de calcium.

La même année, Louis Clerc, réussit à fondre dans un four à arc, à électrodes horizontales, la plupart des oxydes réfractaires, et plus particulièrement la chaux. Le Four Louis Clerc, un des plus commodes comme maniement, et en même temps, un de ceux qui atteignent les rendements les plus élevés, a servi de modèle à un grand nombre de Fours de laboratoire, tels que ceux de Minet (1891), Girard et Street, Violle, Ducretet (1892) Chaplet, Moissan (1893).

De 1880 à 1886, nous rencontrons de nouveaux exemples d'électrolyse par fusion ignée, dans les recherches de Fischer et Grætzel sur le magnésium ; de Jablochkoff, Hœpfner, Rogers et Fischer sur le sodium et les métaux alcalins.

Cowles (1884) et Héroult (1885) jettent les premières bases de leurs fours industriels.

A la fin de la première période, Menges, Gérard-Lecuyer, Kleiner-Fiertz décrivent divers dispositifs de Fours à Arc, pour la fusion et le traitement des minerais.

Mais toutes ces expériences ne sortent pas des limites du laboratoire ; quelques-unes toutefois, comme la réduction des oxydes réfractaires par Borchers, la fusion de ces mêmes oxydes par Louis Clerc, n'en constituent pas moins cependant des faits présentant un intérêt de premier ordre et sont avec la découverte de l'arc voltaïque par Humphry Davy, les principales caractéristiques de la première période.

Deuxième période. — *Fours industriels* (1886-1890). — En 1886 Cowles achève d'établir sa première série de Fours industriels, dans lesquels sont mis en action des puissances électriques qui s'élèvent progressivement de 200 à 600 chevaux.

Ces fours entrent dans le groupe des appareils où la résistance est constituée, partie par un conducteur indépendant des matières traitées et ne participent pas à la réaction, partie par les matières elles-mêmes, et sont appliqués à la préparation des alliages d'aluminium avec le cuivre et le fer.

Dans le courant de la même année, Héroult résout en France le même problème avec un four cathode à marche discontinue, et établit, en 1887, le premier Four Industriel avec trou de coulée, c'est-à-dire à marche continue.

Ce Four, soit dans sa forme primitive, soit dans des formes dérivées de la première, mais où le principe même de l'appareil est resté tout entier, est appliquée aujourd'hui universellement dans l'industrie Electro-métallurgique, sous différentes dénominations, telles que Four-Cathode, Four continu, Four à trou de coulée, Four de Froges, mais jamais ou très rarement, sous le nom de son inventeur.

En 1888, Héroult établit définitivement l'électro-métallurgie de l'aluminium, c'est-à-dire, la préparation de l'aluminium pur par l'électrolyse des sels fondus de ce métal. Hall en Amérique, Adolphe Minet en France résolvent le même problème.

Grabau en 1889, Minet en 1890, imaginèrent des Fours applicables à l'électrolyse des sels fondus, donnant naissance à des métaux plus légers que le milieu où ils se produisent. Acheson (1890) établit les premiers Fours, sur une échelle industrielle, avec résistance indépendante de la charge, mais en contact avec cette dernière, d'après le principe, du reste, du Four Borchers ; il les employa à la préparation du carborundum (siliciure de carbone) et à la transformation du charbon en graphite.

Castner (1890) mit en lumière un procédé basé sur l'électrolyse de l'hydrate de sodium fondu.

Ainsi que nous l'avons fait ressortir dans notre introduction, toutes ces applications ne purent se développer que par l'utilisation des forces naturelles, et plus particulièrement des puissances hydrauliques, qui produisent l'énergie électrique très économiquement ; c'est ainsi qu'on admet *généralement, une dépense de un centime par kilo-watt heure utilisé dans les Fours Electriques.*

Pendant cette période le prix de l'aluminium tombe de 100 francs à 10 francs le kilogramme ; sa production s'élève de 3 000 kilogrammes à 3 000 tonnes.

Troisième période. — *Développements des applications industrielles du Four Electrique* (de 1890 à notre époque). — Les industries qui avaient pris naissance dans le cours de la deuxième période prennent un développement considérable.

D'autres applications industrielles voient le jour, et s'étendent rapidement. Willson (1892) produit du carbure de calcium cristallisé, mélangé avec des proportions plus ou moins grandes, de chaux fondu ou de charbon, Bullier (1894) prépare le carbure de calcium pur et cristallisé, en prévoit l'importance industrielle, comme générateur d'acétylène, et l'on peut dire que ses recherches marquent les véritables débuts de l'industrie des carbures. M. Moissan en entreprend et en poursuit l'étude scientifique (1).

Borchers et Acheson perfectionnent leurs premiers fours ; les industries créées par ce dernier prennent une grande extension aux Etats-Unis ; Girard et Street (1893) réussissent en grand la transformation du charbon en graphite, avec un four à arc, à grande concentration d'énergie électrique, par une méthode différente par conséquent de celle de Acheson ; Héroult s'applique à la préparation de toute la série des ferro-alliages, et plus spécialement du ferro-nickel, et du ferro-chrome riche ; il étudie l'électro-métallurgie du fer qu'il établit définitivement en 1901.

Siemens et Halske, Bullier, Keller et Leleux, Gin, Kjellin, Ruthenburg, Harmet, Conley, Rossi, Stassano, de Ferranti, Schneider, Chevarria-Contardo, Gérard-Lécuyer, Girod, Neuburger, imaginent des Fours de différents types, pour la préparation des carbures métalliques, des ferro-alliages, ainsi que pour l'électro-métallurgie du fer qui est certainement destinée à un grand avenir.

Borchers perfectionne les méthodes de préparation du sodium et du magnésium ; il produit le zinc par l'électrolyse des sels fondus de ce métal, et propose un procédé de raffinage du plomb

(1) Voir à propos de la valeur des travaux de M. Moissan sur les carbures, et en particulier le carbure de lithium, le *Moniteur Scientifique* d'avril 1896, p. 311 et 315. (N. D. L. R.).

par voie sèche. Guntz (1894) prépare le lithium ; Lebeau (1898) le glucinium ; Borchers (1902), le baryum, calcium, strontium ; Vautin en 1896, jette les premières bases de l'aluminothermie, que Hans Goldschmidt établit définitivement deux ans après.

En 1898 nous trouvons la préparation du corindon par C. B. Jacobs ; celle de l'hydrate de baryum par C. S. Bradley et C. B. Jacobs, et la fixation de l'azote atmosphérique par C. S. Bradley et D. Rose Loveloy (composés oxygénés de l'azote) ; Dr Franck (cyanure de potassium) ; de Kowalski et Moscicki ; C. Birkeland et S. Eyde, de Christiania.

La préparation du phosphore qui avait été déjà étudiée en 1888 par Readmann, prend une nouvelle expension à la suite des recherches de Parker (1900).

En 1900 le Four est appliqué à la fusion du verre par Becker et Woelcker. On doit aussi à M. Becker des dispositifs pour la préparation par l'électrolyse des métaux plus légers que le milieu où ils prennent naissance.

Citons encore la préparation du ferro-titane, par A. J. Rossi, et A. Simon (1900), la fusion du quartz par Zeiss et Co (1903) ; la préparation du chlorure de carbone et de silicium par Malchaske (1903) ; la préparation de l'arsenic ; celle du « Siloxicon » par Acheson (1903).

Enfin une foule d'appareils sont proposés pour l'application de ces nouveaux procédés ou pour les procédés connus du domaine de la chimie et de la métallurgie.

CLASSIFICATION

L'intérêt d'une classification se dégage tout à la fois du nombre et du choix des facteurs qui lui servent de base.

Les faits les plus caractéristiques délimiteront les divisions principales ; celles-ci seront divisées à leur tour suivant d'autres observations d'ordre moins général, et chacun de ces nouveaux groupements pourra être encore subdivisés d'après des dispositifs particuliers.

Dans notre classification les Fours électriques forment d'abord deux groupes principaux : le premier renferme les appareils qui sont plus spécialement employés en électro-métallurgie, et d'une façon générale dans les méthodes électro-thermiques ; la seconde classe renferme les appareils appliqués aux méthodes électrolytiques.

Le premier groupe comprend trois divisions, suivant que la résistance génératrice de chaleur est en contact, ou non, avec les matières traitées, ou est constituée par les matières elles-mêmes.

Chacune de ces nouvelles divisions contient à son tour une ou plusieurs subdivisions caractérisées, par la nature de la résistance opposée au passage du courant.

Dans le second groupe, qui ne comprend qu'un genre de réaction : l'électrolyse par fusion ignée, la résistance est toujours constituée par la matière elle-même qui est liquide. On y compte trois classes d'appareils suivant que l'élément produit, est plus ou moins lourd que l'électrolyte, ou d'égale densité.

Un tableau général, reporté page 251, donne un ensemble de la classification des Fours électriques, basée sur les considérations ci-dessus.

Afin d'éviter de trop nombreuses répétitions nous considérerons qu'il y a en réalité neuf classes de Fours, représentées par les neuf dernières subdivisions du tableau d'ensemble.

C'est ainsi que les méthodes électro-thermiques renferment six classes ; les méthodes électrolytiques trois classes.

Certains fours, susceptibles d'applications de modes très différents, sans que leurs dispositions générales subissent de changements sensibles, peuvent être assimilés aux appareils de plusieurs classes.

C'est ainsi que le Four-Cathode Héroult, à marche continue, appliqué à l'électro-métallurgie de l'aluminium remplit la fonction d'un four de 7e classe ; appliqué à la préparation du carbure de calcium, des ferro-alliages, ou à l'électro-métallurgie du fer, il joue le rôle d'un four de 5e ou de 6e classe.

D'autres appareils, au contraire, en raison de leur dispositif très spécial et approprié à un seul type de réactions restent confinés dans une seule classe ; par exemple, les Fours à *radiation* de la 1re classe ; les fours de la 9e classe.

Comme toute classification conçue au début d'une étude, celle qui vient d'être présentée est susceptible de modifications, si non dans son ordonnance générale, au moins dans quelques points de détails ; c'est ainsi que certaines classes gagneraient à être subdivisées, et que parmi les fours récemment imaginés il en est qui méritent d'y figurer ; l'auteur se propose, du reste, de la reviser et de la compléter à la fin de ce travail.

PARTIE DESCRIPTIVE

—

PREMIÈRE PÉRIODE

Fours Électriques de Laboratoire (1808-1886).

FOURS D'ORIGINE

Ce groupe comprend trois types de Fours : l'arc voltaïque de Davy, qui peut être considéré comme l'origine des Fours à arc (classe indéterminée), le Four à résistance de Pépys (sixième classe), et les Fours-Cathode de Davy et de Napier (quatrième classe).

Arc voltaïque. — Produit pour la première fois, en 1813, par *Humphry Davy*, au moyen de conducteurs en charbon de bois, et avec comme source d'électricité une pile volta de 2 000 couples.

L'arc voltaïque, avant de pouvoir être appliqué à l'éclairage, aux recherches de laboratoire, ou à l'électro-métallurgie, devait avoir à franchir trois étapes marquées, la première par l'étude et la préparation des charbons pour électrodes ; la deuxième par la création de la machine Gramme ; la troisième par l'emploi des forces naturelles.

Electrodes en charbon. — Les baguettes en charbon de bois, employées par *Davy*, s'usaient trop rapidement, même pour des expériences de laboratoire. On chercha une matière plus compacte.

En 1844, *Foucault* proposa le *charbon de cornue*, c'est-à-dire le charbon qui se dépose le long des parois intérieures des cornues à gaz et s'y accumule.

Ce charbon était plus dur que le charbon de bois, mais il manquait d'homogénéité ; il renfermait aussi des matières terreuses, notamment de la silice, qui fondaient et le faisaient souvent éclater.

D'autre part, on avait songé à produire un charbon artificiel. C'est *Bunsen* qui y réussit le premier en cherchant une matière convenable pour façonner le cylindre en charbon de sa pile à acide azotique (1838-1840).

Il agglomérait avec de la colle de la houille sèche finement pulvérisée, et faisait cuire au four les blocs ainsi obtenus ; mais comme ceux-ci se fendaient, il eut l'idée, pour augmenter leur solidité, de les tremper dans un sirop de sucre et de les soumettre ensuite à une seconde cuisson ; au besoin même, il faisait plusieurs immersions et cuissons successives.

En 1846, *Staite et Edwards* brevètent un procédé qui rappelle celui de *Bunsen*, mais en spécifiant que les charbons agglomérés sont appliqués à l'arc voltaïque.

En 1849, Le *Molt* ajoute du goudron au sirop de sucre et emploie des poussières de charbon différentes qu'il fait cuire trente heures, et purifie ensuite par immersion dans les acides.

En 1852, *Watson et Slater* recommandent de se servir comme électrodes de brindilles de bois purifiées à la chaux, cuites plusieurs fois ensuite, après avoir été trempées avant chaque cuisson dans une dissolution d'alun ou dans de la mélasse.

Plus tard, en 1857, *Lacassagne et Thiers* reviennent au charbon de cornue à gaz, qu'ils soumettent à plusieurs opérations afin de les purifier ; *Jacquelain* fabrique un charbon très pur avec du goudron provenant de la distillation de la houille et des schistes.

Vers la même époque *Archereau* recommande de mélanger au charbon quelques proportions de magnésie ; et a, le premier, l'idée de comprimer la pâte charbonneuse et de la passer à la filière.

En 1876, *Carré* réalise de grands perfectionnements dans la fabrication des charbons agglomérés, en employant pour les comprimer une presse hydraulique de grande puissance.

La pâte des charbons *Carré* se composait de quinze parties de coke, réduit en poudre très fine, cinq parties de noir de fumée calcinée ; et cinq à huit parties de sirop de sucre, additionné d'un peu de gomme.

E. Carré qui prit la suite des expériences de son frère, réussit à faire des charbons de toutes longueurs et de tous diamètres ; c'est autant à *E. Carré* qu'à *Gramme*, qui venait de réaliser un bon type de machine à courants alternatifs que la bougie *Jablochkoff* a dû son expansion rapide en 1878.

Parmi les collaborateurs de la première heure de *Jablochkoff* qui ont réussi à rendre la bougie d'une application pratique, il faut citer *Alexandroff* qui trouva l'allumage, *Parent*, la meilleure composition du colombin disposé entre les deux charbons parallèles de la bougie et la manière de le façonner (1878).

L'aggloméré de forme appropriée, qui réunit les deux douilles dans lesquelles s'engagent aussi les charbons, et qui en assure rigoureusement le parallélisme est dû à l'auteur de la présente étude (1879).

En 1877, *Gaudoin* a réussi également la fabrication de charbon d'excellente qualité ; un peu plus tard *Napoli* réalisa de nouveaux progrès, en fabriquant des baguettes de charbon destinées aux lampes d'incandescence à l'air libre du système *Regnier-Wedermann.*

Son but était d'obtenir un charbon brûlant moins vite que les charbons *Carré* et *Gaudoin.*

Il y arriva, et l'usure de ses crayons était descendue à 5 centimètres seulement par heure d'éclairage, avec 4 millimètres de diamètre, tandis que dans les mêmes conditions les autres charbons brûlaient cinq fois plus vite.

Ce résultat fut atteint tout à la fois par un choix judicieux des matières premières employées et des moyens mis en œuvre pour les agglomérer.

Parmi les autres ingénieurs qui se sont occupés de cette question, citons : *Lacombe*, *Berne*, *Godwin*, *Mors*, *Girard et Street*, en France ; *Siemens*, *Lessing* en Allemagne, etc., etc.

Jusqu'en 1886, époque des premières applications industrielles des Fours électriques, la fabrication des charbons agglomérés n'était le monopole que de quelques-uns. Actuellement la plupart des électro-métallurgistes fabriquent eux-mêmes leur charbon (Electrodes et cuves) ; ça n'a pas été pour eux le moindre problème à résoudre et il le fallait, car on ne pouvait songer à donner à la nouvelle industrie un grand développement, sans lui assurer une indépendance absolue vis-à-vis des autres industries.

Composition et nature des charbons agglomérés. — Les charbons artificiels destinés à l'*éclairage* utilisent les matières suivantes : noir de fumée, coke de cornue à gaz, coke de pétrole, goudron, et pour une certaine variété silicate de soude.

Le noir de fumée et le coke sont d'abord amenés à l'état de poudre impalpable, puis malaxés avec du goudron. Ils forment ainsi une pâte dont la composition varie avec la qualité du charbon à obtenir :

1° Qualité : noir de fumée 80, goudron 20 parties.

2° Qualité : noir de fumée 50, goudron 20, coke de pétrole ou coke de cornue 30 parties.

3° Qualité : noir de fumée 30, goudron 20, coke de pétrole ou de cornue 50 parties.

On emploie pour *les électrodes* et les plaques de piles, un mélange, dit américain, composé de 80 parties de coke de pétrole ou coke de cornue et de 20 parties de goudron ; et pour les *balais de dynamo* un mélange de 65 à 70 parties de coke de pétrole, 10 à 15 parties de plombagine et 20 parties de goudron ; la quantité de goudron est quelquefois portée à 25 et même 30 % du mélange.

Densité des charbons agglomérés. — La densité des charbons pour électrodes varie de 1 à 2. Il existe deux types de charbons pour éclairage, les charbons pleins ou homogènes et les charbons à mèche, offrant chacun deux états : les charbons tendres et durs.

On entend par charbons à mèche, des charbons munis d'une cavité centrale sur toute leur longueur, dans laquelle on fait pénétrer sous pression un mélange de : charbon 80 à 85 % et silicate ou borate de soude, 15 % ; eau 5 %. La densité apparente des charbons pour éclairage est : charbons tendres : homogènes 1,25 à 1,3 ; à mèche 1,16 à 1,20.

Charbons durs : homogènes 1,33 ; à mèche 1,3. D'après Street, le charbon ordinaire pour électrode a une densité 1,98 ; passé au four électrique et graphité à 85 % de graphite, leur densité s'élève à 2,60.

Résistivité. — La résistivité des charbons agglomérés varie avec la cuisson et la qualité de la pâte entre 6 000 et 8 000 microhms-cm.

La densité des charbons agglomérés employés pour la bougie Jablochkoff est de 1,5 à 1,7 ; et leur résistivité 7 000 microhms-cm ; densité de courant 50 ampères, usure horaire 10 centimètres.

RECHERCHES SUR L'ARC VOLTAÏQUE (Première note)

L'arc voltaïque a été étudié par un grand nombre de physiciens qui, entre autres choses, ont cherché à déterminer son intensité lumineuse en fonction de l'intensité du courant, sa résistance, sa force électromotrice, sa température ; et pour nombre d'expériences la densité de courant dans les électrodes et l'usure horaire du charbon.

Appliqué à l'éclairage, il constitue un four électrique dans sa forme la plus élémentaire, étant le siège de réactions physiques, physico-chimiques et dans certains exemples chimiques.

On sait que l'intensité lumineuse de l'arc résulte des particules matérielles qu'il renferme, et qui sont portées au blanc éblouissant, en même temps qu'elles sont transportées d'un pôle à l'autre par le courant.

Les deux points de rupture du circuit qui constituent l'entrée et la sortie de l'arc étant portés à une haute température, il fallait trouver comme conducteur un corps qui put supporter les températures les plus élevées sans se déformer, et nous savons que le charbon remplit ces conditions.

On cite toutefois un exemple, où l'on emploie comme électrodes des matières réfractaires telles que magnésie, chaux, thorine, zircone, etc., que l'on porte au rouge pour les rendre conductrices et amorcer l'arc (Lampe Rasch ; *Elektrotechnische Zeitschrift*, 14 février 1901).

Dispositions des électrodes. — Dans la majorité des lampes à arc les électrodes sont verticales et dans le prolongement l'une de l'autre ; dans certaines lampes, les électrodes tout en conservant leurs positions respectives sont horizontales.



Fig. 1. — Arc voltaïque. — Electrodes verticales, charbons homogènes.

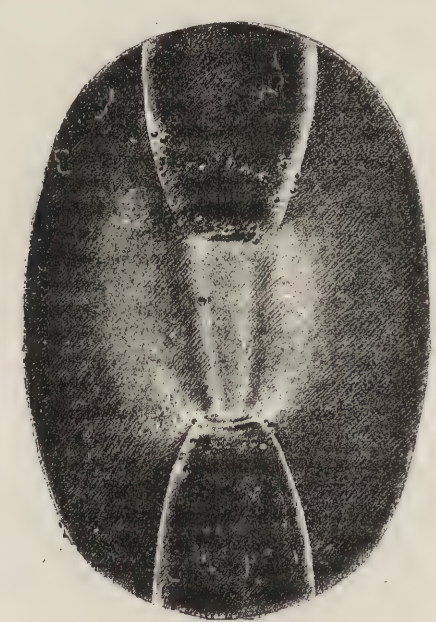


Fig. 2. — Arc voltaïque. — Electrodes verticales, charbons à mèche.

Dans la lampe soleil on emploie plusieurs dispositifs. *Electrodes horizontales, électrodes parallèles et perpendiculaires, électrodes verticales et obliques,* l'arc jaillissant à la base du système est conduit, comme dans tous les dispositifs du reste de la lampe soleil, par un bloc de substance réfractaire, et plus spécialement de carbonate de calcium.

La lampe Bremer est formée de deux électrodes verticales faisant entre elles un angle de 20° à 30° ; enfin dans la bougie Jablochkoff les électrodes sont *verticales parallèles*, mais à l'encontre de la lampe soleil, son arc jaillit entre les extrémités supérieures des électrodes, guidé et maintenu fixe par une baguette qui porte le nom de *colombin*, formé d'un mélange à équivalents de sulfate de baryte et de sulfate de chaux ; on sait que le colombin s'use en même temps que le charbon des électrodes.

La figure 1 reproduit l'image de deux charbons verticaux, entre lesquels jaillit un arc voltaïque alimenté par un courant continu ; les petits globules et les stries que l'on voit près des extrémités des charbons proviennent des impuretés des substances employées dans le confectionnement des électrodes, impuretés formées généralement de silice et d'oxyde métallique.

On remarque que le charbon positif s'use en cratère, et le charbon négatif en forme de pointe.

Dans la figure 2, les électrodes sont constituées de charbon à mèche ; leurs extrémités présentent sensiblement le même aspect ; on remarque que l'arc comprend deux zones bien distinctes ; une zone centrale de forme très régulière qui part d'une des deux mèches pour aboutir à l'autre et d'une zone extérieure plus brillante et sans doute plus chaude bornée par les parties pleines des charbons.

Ajoutons que la zone extérieure doit être formée par de la vapeur de carbone à laquelle vient se mélanger de la vapeur des substances qui constituent la mèche et qui sont volatilisées d'abord dans la zone centrale.

En fait, à intensité de courant égale, la puissance éclairante des arcs à charbons pleins, comparée à celle des arcs à charbons à mèche, est comme 160 est à 140.

Force électromotrice et résistance. — On entend par force électromotrice de l'arc la différence de potentiel prise aux deux électrodes.

Pour des intensités de courant de plus en plus grandes et si l'on fait varier la section des charbons de façon à maintenir constante la *densité de courant* dans les électrodes (intensité de courant par centimètre carré de section) on constate que la force électromotrice E est sensiblement constante, ou qu'elle augmente peu. Il faut donc que la résistance de l'arc diminue à mesure qu'augmente l'intensité du courant.

Si les vapeurs gazeuses constituant l'arc agissaient comme un conducteur de première classe, c'est-à-dire si l'arc n'était le siège d'aucune force contre-électromotrice, sa résistance, du fait de la constance de la force électromotrice, devrait varier en raison inverse de l'intensité I et on pourrait lui appliquer à chaque point la loi de Ohm [1] : $E = rI = r'I' = r''I''$ etc., etc. ; or cette loi ne se vérifie pas pour l'arc. Preece constata que la résistance de l'arc varie avec l'intensité du courant, et qu'elle diminue lorsque l'intensité augmente : pour un courant de 10 ampères, la résistance est de 2,77 ohms ; tandis qu'elle n'est plus que 1,077 ohm avec un courant de 21,5 amp., et enfin, de 0,54 ohm avec un courant de 38,12 amp.

Ces chiffres indiquent qu'en réalité la résistance de l'arc diminue beaucoup plus vite que n'augmente l'intensité du courant ; la force électromotrice devrait alors diminuer en même temps que la résistance si l'arc n'était le siège d'aucune force électromotrice ; or, il n'en est pas ainsi, la force électromotrice, nous l'avons dit, est sensiblement constante, ou tend même à augmenter avec l'intensité du courant.

Il faut en conclure que l'arc est le siège d'une force contre-électromotrice ; c'est-à-dire qu'il s'y passe des réactions physiques, physico-chimiques et chimiques, autres que le dégagement de chaleur développé par le passage du courant à travers une résistance homogène, et que comme tous les systèmes qui sont le siège de force contre-électromotrice, e par exemple, la formule de l'arc est $E = e + rI$. E était la différence de potentiel aux électrodes.

L'existence d'une force contre-électromotrice de l'arc résulte également d'expériences effectuées par M. Joubert sur la bougie Jablochkoff ; ce physicien admit qu'elle était développée par une polarisation des électrodes analogue à celle des électrodes d'un voltamètre, et occasionnée par le transport de substances d'un pôle à l'autre.

L'arc voltaïque, du reste, constitue un véritable circuit mobile, sur lequel on peut reproduire toutes les expériences d'Ampère des courants et des aimants sur les courants.

On a contaté également que si l'arc est produit dans un *champ magnétique*, soumis aux mêmes variations que le courant de direction normale au plan du charbon, comme dans la bougie Jamin par exemple, la chute de potentiel est plus grande que dans le cas ordinaire, et croît avec l'intensité du courant.

Vers 1871, Edlund admit qu'il existait dans l'arc une *force contre-électromotrice constante*, et établit la formule $E = e + bil$, dans laquelle b est une constante, l la longueur de l'arc.

Cette expression ne saurait être considérée comme rigoureuse. D'autres formules furent proposées : celle de S. P. Thompson notamment : $E = e + \frac{bi}{l}$, et la formule de Cross et Shepart : $E = ei + bil$.

D'après Duncan, Rowland et Dodd, ces formules traduisent assez exactement les phénomènes pour un dispositif donné, mais elles ne sont plus applicables lorsqu'on change les conditions de l'expérience.

En fait, on peut obtenir à peu près tous les résultats en modifiant ces conditions, dont les principales se rapportent à la *densité de courant*, à la *nature* des électrodes, à leur *cohésion*, leur *résistivité*, et leur résistance aux actions mécaniques du courant ; toutefois, on n'a pas encore complètement réussi, même en se mettant dans les conditions normales, à trouver la partie constante du phénomène, et à la distinguer de la partie variable.

Il peut aussi se faire qu'aucune des quantités constituant l'arc, y compris la force contre-électromotrice, ne soit rigoureusement constante.

(1) Voir deuxième partie : *Grandeurs et unités physiques*.

Les Fours Electriques : Réactions physiques et chimiques, par voie sèche, dues a l'énergie électrique

- **Méthodes électro-thermiques**
  - **La résistance n'est pas en contact avec les matières traitées**
    - **Résistance solide**
      - Fil de fer enroulé autour d'une chambre de réaction, Four de cuisson : *Charpy* (1893).
      - Tube de fer : *E. A. Carolan.*
      - Fil de platine : *Nernst* (1900), *Howe* (1900).
      - Fils métalliques : *D. L. Raphael* (1901).
      - Substances diverses ; Fourneaux électriques : *Parvillée* (1895).
      - Fil de cuivre, Four d'induction, sans électrodes : *de Ferranti, Kjellin, Schneider, Ruthenburg.*
    - **Résistance gazeuse arc voltaïque**
      - Electrodes horizontales, grande quantité d'énergie accumulée dans un espace restreint.
        - Fusion des métaux : *Siemens* (1879), *Minet* (1891).
        - Fusion des oxydes réfractaires : *Louis Clerc* (1880).
        - Electro métallurgie du fer : *Neuburger et Minet* (1899).
        - Fours de laboratoire : *Minet* (1891), *Chaplet* (1892), *Ducretet* (1892), *Moissan* (1893), *Slausbie* (1903).
        - Détermination de la température de l'arc : *Violle* (1892).
        - Réduction des minerais : *Girard et Street* (1893).
  - **La résistance est en contact avec les matières traitées**
    - **Résistance solide**
      - Baguette de charbon : *Borchers* (1880).
      - Charbon granulé ; graphite, carborundum : *Acheson* (1890).
      - Masse de charbon ; Electro-métallurgie du fer : *Girod* (1901).
      - Charbon : Electrodes de graphite et autres matières carbonifères : *Justice* (1900).
        - Fusion des métaux : *Dumoulin* (1900).
        - Préparation de l'arsenic : *Westmann* (1900).
        - Préparation du « Siloxicon » : *Acheson* (1903).
      - Charbon avec 5 $^0/_0$ d'aluminium : *Zwebel* (1903).
    - **Résistance gazeuse — Arc voltaïque**
      - Fusion des métaux : Four Cathode, sans trou de coulée : *Napier* (1884), *Siemens* (1879), *Héroult* (1886).
      - Traitement des minerais : *Despretz* (1849), *Pichon* (1853), *Johnson* (1853).
      - Œuf électrique.
      - Alliages de fer ; Ferro-Titane : *A. J. Rossi, A. Simon* (1900).
      - Ferro chrome riche ; Ferro Nickel : *Héroult* (1898-1899).
      - Préparation du carbure de calcium ; Four Cathode avec trou de coulée : *Héroult* (1887), *Bullier* (1894), *Gin et Leleux* (1894), *British aluminium* (1900), *Siemens et Halske* (1900), *Taylor* (1900), *Horry et Bradley* (1900), *Willson* (1893), *Parker* (1900), *Nicolaï* (1903), *Pictet* (1897).
      - Réduction des Minerais et réactions diverses : *Menges* (1886), *Kleiner-Fiertz* (1886), *Gérard-Lecuyer* (1886), *Girard et Street* (1893), *Morley* (1900), *Chavarria-Contardo* (1900), *Duff* (1903), *de Laval* (1903), *Carrère* (1903), *Hudson Maxim* (1903), *Eimer* (1903).
      - Transformation du charbon en graphite : *Girard et Street* (1903).
      - Préparation des métaux et leurs composés : *Stevens et Zimmermann* (1901).
      - Fixation de l'azote atmosphérique : *C. S. Bradley et D. Rose Loveloy* (1901), *Dr Franck.*
      - Electro métallurgie du Fer : *Héroult* (1900), *Stassano* (1900), *Conley* (1900).
      - Préparation du Corindon et fusion de la baryte : *Jacob* (1898), *Mills* (1900).
      - Fusion du quartz : *Zeiss et Cie* (1903).
      - Préparation du phosphore : *Readman* (1888), *Readman et Parker* (1900).
      - Préparation de l'hydrate de baryte : *Bradley et Jacob* (1899).
      - Fusion du verre : *Becker et Voeleker* (1900).
      - Préparation du chlorure de carbone et de silicium : *Malschalske* (1903).
      - Extraction des constituants volatils des minerais, *British aluminium* (1903).
  - **La résistance est constituée par les matières traitées**
    - **Résistance liquide**
      - Alliages de cuivre et fer aluminium : *Mouckton* (1862), *Cowles* (1886), *Héroult* (1886).
      - Four à deux électrodes sans trou de coulée : *Hall* (1886), *Héroult* (1886), *Minet* (1887).
      - Four à deux électrodes avec trou de coulée ; Electro-métallurgie du fer : *Héroult* (1887), *Minet* (1888), *Harmet, Keller* (1900), *Gin* (1903).
      - Ferro-Nickel : *Sault Ste-Marie.*
    - Résistance solide ; Cémentation du fer : *Pépys* (1815), *Hillairet et Huguet* (1892).
- **Méthodes Electrolytiques**
  - **La résistance, liquide, est constituée par les matières traitées**
    - **Le métal est plus dense que l'électrolyte**
      - Electro-métallurgie de l'aluminium.
        - Deux Electrodes, ou Cuve Electrode, sans trou de coulée : *Bunsen* (1854), *Deville* (1854), *Siemens* (1879), *Lontin* (1882), *Héroult* (1886), *Minet* (1887), *Hall* (1888).
        - Deux électrodes, ou Cuve Electrode, avec trou de coulée : *Héroult* (1887), *Minet* (1888), *Borchers* (1892), *Willson* (1892).
      - Electro-métallurgie du manganèse : *Simon* (1903).
      - Electro-métallurgie du zinc et du plomb : *Borchers* (1896).
      - Electro-métallurgie du baryum et du strontium : *Borchers* (1902).
    - **Même densité**
      - Electro-métallurgie du magnésium : *Bunsen* (1852), *Fischer* (1882), *Borchers* (1896).
      - Electro-métallurgie du glucinium : *L. Lebeau* (1896).
      - Electro-métallurgie du calcium : *Borchers* (1902).
    - **Le métal est moins dense que l'électrolyte**
      - Métaux alcalins : *Davy* (1813), *Fischer* (1901), *Ashcroft* (1903).
      - Sodium métal : *Watt* (1851), *Bunsen et Matthiessen* (1854), *Jablochkoff* (1884), *Hœpfner* (1884), *Rogers* (1884), *Omholt* (1885), *Fischer* (1886), *Grabau* (1889), *Minet* (1890), *Castner* (1890), *Borchers* (1896), *Becker* (1898).
      - Plomb-sodium : *Vautin* (1893), *Hulin* (1893), *Acker* (1900).
      - Lithium : *Bunsen et Matthiessen* (1854), *Troost* (1856), *Hiller* (1863), *Guntz* (1895).

L'existence de la force contre-électromotrice, ajoutent ces savants, a été expliquée de deux façons : par l'évaporation du charbon positif et par l'effet thermo-électrique du couple : *charbon vapeur et charbon solide ou mi-fluide.*

Après avoir procédé à un grand nombre de mesures d'arcs voltaïques, à *diverses pressions,* ils sont arrivés aux conclusions suivantes :

1° La force contre-électromotrice de l'arc est formée de deux parties : une force contre-électromotrice due à la volatilisation du charbon, *indépendante* de la longueur de l'arc, de l'intensité du courant et des dimensions des charbons, et ne *dépendant* que de la pression et par conséquent constante sous la pression atmosphérique, ce qui est le cas des arcs à l'air libre ; et une force contre-électromotrice thermo-électrique, essentiellement variable, puisqu'elle dépend de la longueur de l'arc, du courant, des dimensions des charbons et de la pression.

2° La formule de régime de l'arc voltaïque adoptée par eux était : $E = e + f(l)\,f(i) + bf(l)\,f(i)$.

3° Comme la section de l'arc a une tendance à s'accroître, quand le courant augmente, sa résistance doit diminuer avec l'augmentation de l'intensité du courant.

4° Au fur et à mesure que l'intensité augmente, la force électromotrice de l'arc augmente aussi jusqu'à un point limite où elle tend à rester constante, ou même à diminuer ; cela est dû probablement à la diminution de la force contre-électromotrice d'origine thermo-électrique, qui est causée par l'échauffement du charbon négatif, et à la diminution de la résistance.

5° La différence de potentiel aux électrodes augmente constamment avec la pression, au-dessus de la pression atmosphérique ; au-dessous, la différence de potentiel varie inversement.

6° La force contre électromotrice semble augmenter avec la pression, tandis que la résistance ohmique ne varie pas beaucoup,

Température de l'arc. — La température de l'arc ou du moins de ses parties constituantes, je veux parler des points d'entrée et de sortie de l'arc, a été déterminée pour la première fois, d'une façon précise, par M. Violle (1894).

Les travaux de ce savant étant postérieurs à la première période, nous ne nous en occuperons ici que pour en donner les résultats, nous réservant d'y revenir plus tard.

Le fait capital qui ressort de ces travaux, c'est que l'arc voltaïque serait le siège d'un phénomène physique parfaitement défini ; l'*ébullition du carbone.*

Ce phénomène est attesté, suivant M. Violle, par la *constante de l'éclat et de la température de l'arc,* ainsi que par toutes les circonstances qui caractérisent une ébullition normale.

La constante de l'éclat avait été signalée par Rossetti, qui avait aussi indiqué que les deux extrémités polaires des charbons sont portées à des températures fort différentes l'une de l'autre ; elle fut également affirmée par Sylvanus Thomson, d'après les expériences du capitaine Abney.

M. Violle a trouvé que l'*éclat du charbon* positif est rigoureusement *indépendant* de la puissance électrique dépensée en opérant dans les limites très étendues telles que : 10 ampères, 50 volts : 500 watts ou 0,7 chevaux-vapeur ; 400 ampères, 85 volts : 3 400 watts, ou 46 chevaux-vapeur.

Un grand nombre d'expériences auraient donné : pour l'extrémité polaire positive du charbon, la température maximum de 3 500° centigrades environ, et pour l'extrémité négative 3 100°.

On n'a que des données très restreintes pour ce qui concerne la température de l'arc lui-même, et sur sa valeur en fonction de l'intensité du courant.

Reste-t-elle constante, ou varie-t-elle avec l'intensité du courant ?

Cette question est incomplète, car elle ne spécifie pas si, dans tous les cas, la *densité de courant aux électrodes est constante, c'est-à-dire si la section des électrodes varie proportionnellement avec l'intensité du courant, ou si la densité de courant est proportionnelle à l'intensité du courant, la section des électrodes restant constante.*

Dans le premier cas, il y a de grandes présomptions pour que la température de l'arc reste invariable ; dans le second cas, et dans les exemples où la densité de courant est poussée à l'extrême, nous ne serions pas éloigné d'admettre que la température de l'arc doit tendre à augmenter.

M. Blondel a démontré que les impuretés que peuvent contenir les charbons ordinaires n'altèrent pas l'éclat du cratère positif.

Intensité lumineuse de l'arc voltaïque. — Si l'éclat de l'arc (intensité lumineuse par unité de surface), est sensiblement constant, son pouvoir éclairant, c'est-à-dire son intensité lumineuse totale est fonction de la puissance électrique dépensée ; voici ce qu'on admet pratiquement : 1 régulateur de 300 becs carcels ou 3 000 bougies dépense 3 chevaux-vapeur ; 150 becs ou 1 500 bougies, 1,5 chev.-vap. ; 80 becs ou 800 bougies, 1 cheval-vapeur ; 30 becs ou 300 bougies, 0,5 chev. vap.

Ces chiffres indiquent que le pouvoir éclairant total de l'arc voltaïque augmente plus rapidement que la quantité d'énergie dépensée pour l'alimenter.

Usure des charbons. — L'usure des charbons, pris comme pôle de l'arc voltaïque, varie avec la densité de courant ; cette densité n'est pas la même aux deux pôles, lorsque l'arc est alimenté par un courant continu, elle est plus petite aux charbons positifs qu'aux charbons négatifs, car ces derniers s'usant deux fois moins rapidement que les premiers, on leur donne généralement une section deux fois plus petite, afin d'assurer aux deux électrodes une usure linéaire-horaire à peu près identique.

On admet généralement que, pour des densités de courant variant entre 5 et 10 ampères, au pôle positif, l'usure horaire varie entre 10 et 20 millimètres, c'est-à-dire proportionnellement à la densité de courant.

A l'électrode négative, la variation de l'usure horaire avec la densité de courant suit la même loi, mais pour une densité et pour une section données, l'usure horaire au pôle négatif est deux fois plus faible environ qu'au pôle positif.

Les usures correspondant aux courants alternatifs sont la moyenne de celles citées ci-dessus.

Travaux divers. — Parmi les recherches que nous réservons pour une seconde note, citons les études effectuées sur l'arc voltaïque en vase clos, dans le vide, ou au sein d'atmosphères gazeuses de nature différente ; les études sur l'emploi d'électrodes métalliques, et sur les arcs obtenus avec l'électricité de haute tension.

Quant aux travaux sur l'arc considérés comme générateur de chaleur et qui intéressent plus particulièrement l'électro-métallurgiste, ils sont très récents et tout à fait limités.

Appareil Pépys. — En 1815 *Pépys* imagina un Four à résistance qu'il appliqua à la cémentation du fer (*fig.* 3).



Fig 3. — Appareil Pépys. Four de 6e classe. Cémentation du fer.

« Il courba en angle un fil de fer pur et doux et à l'aide d'une scie fine, il le fendit suivant la longueur à partir de la courbure. Dans la fente ainsi produite, il répandit de la poudre de diamant, qu'il empêcha de tomber au moyen de fils de fer fins.

La partie du fil, qui contenait la poudre de diamant fut encore enveloppée dans des feuilles de talc.

Ainsi préparé, le fil fut intercalé dans le circuit d'une batterie, où il fut très promptement porté au rouge et resta exposé à cette température pendant six minutes.

En ouvrant le fil, *Pépys* trouva que la poudre de diamant avait disparu, et que la partie du fil dans laquelle la poudre était enfermée s'était complètement transformée en acier. »

Four-Cathode. — On peut considérer comme origine des fours-cathodes, l'appareil appliqué en (1808-1810) par *Davy* à l'électrolyse des hydrates alcalins et alcalino-terreux fondus, et de l'alumine.

En 1844, *Napier* breveta en Angleterre un appareil qu'il destinait à la séparation du cuivre et qui offre un second exemple de Four-Cathode.

Ce physicien se servait d'un grand creuset ou d'un autre vase convenable fait d'une matière conductrice et dont la surface intérieure, le fond excepté, était muni d'un revêtement d'argile.

Le minerai de cuivre dépouillé autant que possible de soufre par grillage, était fondu dans ce creuset avec les fondants usuels et ensuite soumis à l'action d'un courant, le *creuset lui-même formant cathode*, et une baguette de fer avec plaque à son extrémité inférieure constituant l'anode.

Résumé. — Les Fours d'origine sont plus intéressants par les principes ou les phénomènes qu'ils mettent en lumière que par leurs dispositifs encore rudimentaires ou les résultats du début qui sont purement théoriques.

Toutefois, ils nous apprennent que l'arc voltaïque est un merveilleux accumulateur d'énergie calorifique et que les corps fondus, à fonctions saline, basique ou acide, peuvent subir, comme les corps dissous, la décomposition électrolytique.

ÉLECTROLYSE PAR FUSION IGNÉE

PREMIÈRE ÉTUDE

Depuis 1808, époque où *Davy* entreprit ses expériences sur l'électrolyse des hydrates alcalins et alcalino-terreux, jusqu'à 1886, terme de la première période, de nombreuses recherches furent poursuivies au laboratoire, ayant pour objet la séparation de métaux tels que l'aluminium, magnésium, lithium, potassium, sodium, etc., par l'électrolyse de leurs sels fondus ; en un mot, les métaux dont les oxydes étaient considérés jusqu'alors comme irréductibles par le charbon.

Dans le cours de ces recherches, les auteurs énoncèrent quelques idées générales intéressantes sur le mode d'électrolyse employé, mais ce n'est que dans le cours de la deuxième période que ces idées prirent corps, et reçurent une application vraiment pratique ; énoncées purement et simplement d'abord, on en poursuivra plus loin le développement.

Disons qu'en général les fours imaginés dans la première période étaient surtout des fours de laboratoire, en ce sens qu'ils ne pouvaient fonctionner que pendant un temps très limité ; c'était plutôt des appareils de démonstration que de production ; mais, ils n'en renfermaient pas moins le germe des appareils industriels qui vinrent ensuite.

Signalons aussi que dans les fours de la première période, appliqués à l'électrolyse par fusion ignée, le courant électrique remplissait surtout le rôle d'agent de décomposition ; les sels traités étaient préalablement fondus par une source caloririque extérieure, et leur fusion maintenue en grande partie par cette source, la chaleur développée par le passage du courant dans l'électrolyte se trouvant trop faible pour remplir cette fonction, de par les conditions mêmes de l'expérience.

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE DE L'ALUMINIUM

Les méthodes appliquées pour la préparation de l'aluminium aussi bien au laboratoire que dans l'industrie diffèrent suivant qu'on cherche à produire des alliages d'aluminium ou de l'aluminium pur.

Alliages d'aluminium. — Les premières tentatives en vue de la préparation de l'aluminium furent effectuées par Davy en (1807-1810) ; fondées sur l'électrolyse de l'alumine, elles ne furent pas couronnées du même succès que l'électrolyse des hydrates alcalins et alcalino-terreux opérée, à la même époque, par ce physicien.

Une lame de platine, recouverte d'une couche d'alumine humide et fortement tassée, était mise en communication avec le pôle positif d'une pile de Volta de 1 000 éléments. Un fil de fer appliqué sur la masse d'alumine communiquait avec le pôle négatif de la pile.

Le fil de fer fut rapidement porté au rouge blanc et entra en fusion dans les points où il se trouvait en contact avec l'alumine. La masse métallique refroidie se montra plus cassante et plus blanche que le fer ; en l'analysant on y constata la présence d'aluminium.

On ne peut déduire de ce fait que l'alumine avait été décomposée par le courant ; il est plus probable que cette décomposition s'était produite par l'action du fer fondu, car d'après les dispositions de l'expérience le passage du courant ne pouvait entraîner qu'une décomposition d'eau.

Mouckton, en 1862, prit un brevet en Angleterre destiné à l'extraction de l'aluminium par réduction (méthodes électro-thermiques) et ainsi exposé : « Un courant électrique énergique doit être dirigé à travers une chambre de réduction, chargée d'alumine et de charbon, afin de chauffer le mélange — le charbon agissant comme conducteur — assez fortement pour que l'alumine soit réduite par le charbon. »

A cette époque, on ne disposait pas de sources d'électricité assez puissantes pour réussir une telle expérience.

Aujourd'hui, nous savons qu'avec un Four électrique dans lequel on mettrait en action une grande somme d'énergie électrique, on obtiendrait, avec un mélange de charbon et d'alumine, un *carbure d'aluminium*, et en ajoutant à ce mélange du cuivre ou du fer en grenailles, un cupro ou un ferro-aluminium ; c'est ainsi du reste que devaient opérer, 20 ans plus tard Cowles aux Etats-Unis, et Héroult en France.

Le Four *Mouckton* est le premier exemple de Four à double fonction, c'est-à-dire de Four fonctionnant au début comme Four de sixième classe, et en cours d'opération comme Four de cinquième classe.

Kleiner-Fierzt, *Gérard-Lecuyer* et *G. Farmer*, proposèrent en 1886 diverses méthodes de préparation de l'aluminium, mais ne réussirent pas à obtenir ce métal à l'état pur, ni même

allié, et les fours qu'ils proposèrent n'offrent guère qu'un intérêt historique ; c'est à ce titre seulement qu'on en fera la description.

Aluminium pur. — Ce fut *Bunsen* qui réussit le premier à séparer l'aluminium pur par l'électrolyse des sels fondus de ce métal (1854). Il se servait pour cela, d'un appareil qui lui avait permis *deux ans avant* de produire électrolytiquement le magnésium.

Cet appareil consistait en un creuset de porcelaine VV, divisé par moitié (*fig.* 4), par un diaphragme D ; dans chacun des deux compartiments était suspendue une électrode.

L'électrolyte employé était le chlorure double d'aluminium et de sodium.

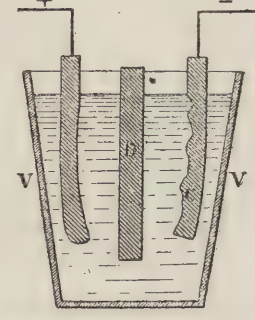


Fig. 4. — Appareil Bunsen Aluminium (1854).

Comme la température de fusion de ce sel double est inférieure à celle de l'aluminium, le métal se séparait à l'état pulvérulent, et se retrouvait, l'expérience terminée, sous forme de globules qui, fondus avec du sel marin, étaient transformés en un régule.

La description de ce procédé fut communiquée par *Bunsen*, le 9 juillet 1854, à la rédaction des *Annales de Poggendorff*.

Quelques semaines plus tard, le 14 août 1854, *H. Sainte-Claire Deville* présenta à l'Académie des Sciences, les résultats d'une expérience semblable.

L'électrolyse des sels fondus d'aluminium venant après l'électrolyse des sels fondus de magnésium et de sodium, achevait de montrer que les matières à fonction saline, amenées à l'état de fusion ignée, se comportaient de la même manière que les sels en dissolution.

Mais on doit aussi à Bunsen et à H. Sainte-Claire Deville quelques observations particulières sur cette nouvelle électrolyse.

Bunsen se préoccupe de la *densité de courant* aux électrodes (intensité par centimètre carré), H. Sainte-Claire Deville, de la *fixité*, et de la *fluidité* de l'électrolyte fondu.

« Jusqu'à présent, dit *Sainte-Claire Deville*, on n'a pu obtenir l'aluminium par l'électrolyse des solutions aqueuses de sels de ce métal ; mais nous pensons que la voie ouverte par Bunsen en appliquant à la préparation du magnésium l'électrolyse du chlorure fondu de ce métal doit s'appliquer à la préparation de l'aluminium. Cependant on ne peut songer à employer le chlorure d'aluminium (sel simple), ce sel passant directement de l'état solide à l'état gazeux à une basse température, sans pouvoir être maintenu à l'état de fusion. Il s'agissait donc de trouver une combinaison qui put prendre l'état fondu, tout en ne contenant que de l'aluminium comme élément métallique immédiatement séparable.

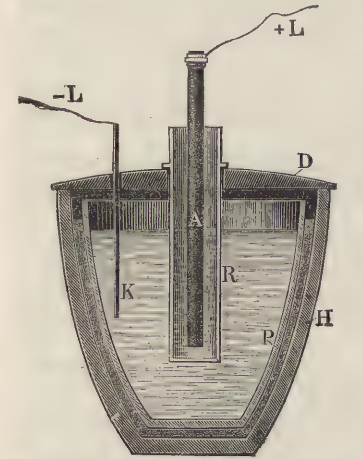


Fig. 5.— Appareil H. Sainte-Claire Deville. Aluminium (1854).

Cette combinaison est le chlorure d'aluminium et de sodium, qui fond à 185° et reste fixe à une température assez haute, bien qu'inférieure encore à la température de fusion de l'aluminium ».

L'appareil de Deville (*fig.* 5) est disposé comme suit : un creuset en porcelaine P est placé dans un creuset de Hesse H. Le tout est muni d'un couvercle D, qui laisse passer une lame de platine K servant de cathode et un vase poreux R.

Dans ce dernier, se trouve placée une anode constituée d'un aggloméré de charbon de cornue A.

Le fond du vase poreux n'est maintenu qu'à quelques centimètres de distance du fond du creuset.

Le chlorure double d'aluminium et de sodium est obtenu, en chauffant ensemble deux parties de chlorure d'aluminium sec et une partie de sel marin. La combinaison des deux sels s'effectue à environ 200°, avec dégagement de chaleur et l'on obtient une masse fondue très fluide.

Afin de maintenir constante la teneur en aluminium de la masse fondue du sel double d'aluminium et de sodium. *H. Ste-Claire Deville* recommande *l'emploi d'anodes formées d'un mélange d'alumine et de charbon.*

Il suppose que grâce à la présence de l'oxyde d'aluminium dans l'anode, l'aluminium précipité pendant l'électrolyse sera régénéré par l'action du chlore à l'état naissant sur cet oxyde, et la transformation de l'alumine en chlorure d'aluminium.

On retrouve le même emploi d'électrodes en charbon renfermant de l'alumine dans un brevet anglais, pris en 1861, sous le nom de Le Chatelier.

La manière dont H. Sainte-Claire Deville récoltait l'aluminium à la fin de l'opération était la même qu'avec le procédé Bunsen ; c'est-à-dire que le métal se présentait sous la forme de poudre

ou de grains disséminés dans une grande masse de sel fondu ; on avait beaucoup de peine à les réunir en globules ou en un régule.

En réalité par les procédés Bunsen et H. Sainte-Claire Deville on n'arrivait à produire que de très petites quantités de métal, renfermant beaucoup d'impuretés.

Pour obtenir un résultat véritablement pratique il restait à franchir deux étapes :

1° *Trouver un bain de densité plus petite que celle de l'aluminium, et en même temps d'un point de fusion supérieur, au point de fusion de l'aluminium;* de façon que le métal puisse se rassembler facilement au fur et à mesure de sa précipitation.

2° *Etablir un appareil qui soit robuste, c'est-à-dire résistant tout à la fois à la haute température de l'opération et à l'attaque des matières fondues constituant l'électrolyte*; *de dimensions assez grandes pour qu'ils puissent absorber des quantités d'énergie électriques considérables, et par suite présenter un bon rendement en métal*; *enfin susceptible d'une longue marche.*

Ce problème ne fut résolu seulement que trente ans après les recherches de Bunsen et de Deville.

Nous ne citerons que pour mémoire le procédé *Kagenbusch*, basé sur l'électrolyse d'un mélange d'argile fondue et de flux avec addition de zinc ; ce dernier métal devant être éliminé de l'alliage obtenu, par distillation ou coupellation (1872).

En 1879, *Berthaut* brevète en Angleterre un procédé qui rappelle ceux de Bunsen et de Deville.

Paget Higgs propose, en 1881, une méthode basée sur l'électrolyse d'un mélange fondu de cryolithe et de borax à une température de 900°–1000° C.

Lontin, en 1882, admet que l'alumine se dissout dans certains sels fondus, tels, par exemple que la cryolithe et que, par le passage du courant, elle se décompose, en aluminium qui se dépose à l'état fondu au fond de l'appareil électrolytique — la température de l'opération étant de 800 à 900°, soit de 200 à 300° supérieure à la température de fusion de l'aluminium — et en oxygène.

Lontin poursuivit ses recherches pendant quatre ans, espérant établir un procédé industriel sur ce principe, mais il mourut (1886) avant d'avoir rempli le programme qu'il s'était tracé.

Ce qui manqua à Lontin fut un bon appareil, et peut être aussi n'eut-il pas eu à sa disposition une quantité suffisante d'énergie électrique.

Quoiqu'il en soit, le procédé Lontin est, de tous ceux dont on a parlé jusqu'ici, celui qui se rapproche le plus des méthodes appliquées actuellement.

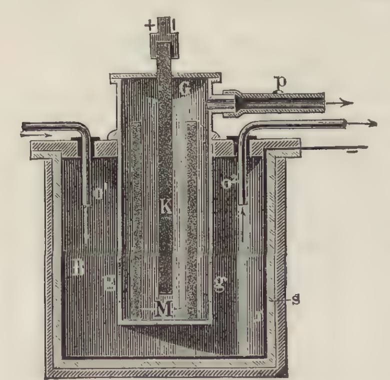


Fig. 6. — Appareil Grætzel. Aluminium (1883).

Grætzel brevète en Allemagne un procédé basé sur l'électrolyse de chlorures ou de fluorures fondus ; il imagine dans ce but un appareil représenté (*fig.* 6).

Il est constitué d'un vase *s*, en porcelaine, grès, ou toute autre matière réfractaire analogue.

La fusion de l'électrolyte devant être obtenue au moyen d'une source de chaleur indépendante du courant ; le vase *s* est préservé du contact direct du foyer par une enveloppe métallique. Il est muni intérieurement d'une garniture en métal, de préférence en *aluminium* servant de cathode.

L'anode consiste en une baguette en charbon K, placée dans un tube de porcelaine G, pourvu de fentes *g* ; *g*, et d'un tube, *p*, pour le dégagement des gaz résultant de l'électrolyse.

Pendant l'opération, on introduit par le tube o^1 dans l'intérieur de l'appareil un gaz réducteur qui se dégage ensuite en o^2.

Tel qu'il se présente cet appareil ne saurait être considéré comme capable de fournir une marche continue, ou même de produire de l'aluminium pur.

Disons d'abord que la présence de gaz réducteur est absolument inutile.

Il faut considérer aussi ce qui se passera suivant que la température du bain fondu pendant l'électrolyse sera inférieure ou supérieure à la température de fusion de l'aluminium.

Si elle lui est inférieure, on retombe dans les procédés Bunsen et Deville ; le métal se rassemble mal, et à la fin de l'opération il se trouve disséminé dans une grande masse de sels ; si elle lui est supérieure, la garniture intérieure ne saurait être en aluminium qui fondrait ; et si on le formait d'un autre métal à point de fusion plus élevée que la température du bain, on obtiendrait un alliage d'aluminium et non de l'aluminium pur.

En réalité, Grætzel, comme directeur de la *Hemelinger Aluminium und Magnesiumfabrik*

eut à préparer de l'aluminium, mais il employa pour cela, la méthode de *Beketoff*, par réduction de la cryolithe à l'aide du magnésium.

Boguski-Zdziarski, breveté en 1884, en Angleterre, un procédé pour la préparation des alliages d'aluminium, et si on le cite ici, c'est qu'avec quelques modifications, ou un choix particulier des dispositions proposées par l'auteur, on pourrait l'appliquer à la préparation de l'aluminium pur :

« De la cryolithe ou d'autres combinaisons d'aluminium sont mélangées avec des fondants appropriés et fondues dans un creuset en fer ou en *graphite* placé dans un fourneau convenablement disposé. Au fond de ce creuset se trouve le métal à allier avec l'aluminium. Pendant l'électrolyse celui-ci (l'alliage d'aluminium) forme la cathode ; une baguette de charbon plongeant dans la masse fondue constitue l'anode.

Le fondant formant en réalité l'électrolyte doit contenir des substances qui se combinent facilement avec le fluor, qui se rend à l'anode ; il doit en outre être aussi riche que possible en aluminium. On peut obtenir des mélanges remplissant ces conditions en fondant de la cryolithe ou d'autres combinaisons d'aluminium avec du carbonate de soude, de potasse ou d'autres carbonates agissant de la même manière en présence du fluor. »

Et encore : « Si l'on emploie un mélange contenant de l'oxyde d'aluminium, le fondant doit être en quantité telle qu'il se forme une masse très fluide. Dans ce cas, on doit se servir comme fondant de carbonate de soude, de carbonate de potasse ou d'un mélange de ces deux sels.

Supprimez les carbonates alcalins de la formule donnée par Boguski-Zdziarski ; c'est-à-dire constituez l'électrolyte par un mélange de cryolithe avec des chlorures et fluorures alcalins ; ajoutez-y quelques proportions d'alumine qui se répartira, en suspension, et en flocons très divisés dans toute la masse de l'électrolyte, et si dissoudra en partie ; enfin employez un creuset de graphite, sans l'addition préalable d'aucun métal, autre que l'aluminium, et vous aurez dans leurs grandes lignes les conditions mêmes des procédés actuellement appliqués.

A souligner, que Boguski-Zdziarski opère avec un creuset ouvert, dans cette occurrence que les gaz provenant de l'électrolyse sont absorbés par l'électrolyte où les matières qui y sont mélangées ou dissoutes, entre autres l'alumine.

Farmer, à peu près à la même époque (1885), fond et électrolyse aussi le chlorure, *dans des vases ouverts*, servant en même temps de cathode.

Grousilliers (1885), dans le but d'éviter la perte du chlorure d'aluminium, si facilement volatil, effectue l'électrolyse de ce sel en *vase clos sous pression*, sans obtenir grand résultat.

Avec *Grabau* (1886), on constate un nouvel effort dans le but d'établir un appareil pouvant résister à une marche continue et de quelque durée, et d'obtenir de l'aluminium exempt d'impuretés. Parmi ces impuretés, lorsque l'électrolyte est à base de fluorures, des éléments tels que le silicium, entrent pour une grande part, provenant de l'attaque de la cuve par le bain en fusion, et cette attaque est naturellement plus ou moins vive suivant la teneur du bain en fluorure, et la température de l'opération.

Grabau espéra obtenir de l'aluminium pur avec, comme cathode, des *cellules polaires refroidies*. Voici comment il présente sa méthode :

Fig. 7. — Appareil Grabau. Aluminium (1886).

Lors de la décomposition électrolytique d'un bain fondu de cryolithe et de chlorure de sodium, le chlore se porte au pôle positif et l'aluminium se sépare à l'état fondu au pôle négatif.

Comme la cryolithe fondue attaque toute matière réfractaire, non conductrice de l'électricité, ce procédé électrolytique n'est applicable que si les parties en question de l'appareil sont, à l'aide d'une enveloppe isolante inattaquable, préservées de l'action du bain fondu ou des différents éléments séparés de ce dernier.

Le vase de fusion de fer A est chauffé à l'aide d'un foyer extérieur, suffisamment pour maintenir la masse fondue bien fluide ; celle-ci monte jusqu'au niveau X (*fig. 7*).

La cellule en métal B est annulaire, cylindrique et à doubles parois ; elle est refroidie par un courant d'air ou d'eau ; un vase collecteur C, en forme de baquet également à doubles parois, reçoit l'aluminium liquide, mis en liberté en F.

Entre les doubles parois de ce vase, on fait passer également un courant d'air ou d'eau destiné à le refroidir.

Par suite de ce refroidissement, une masse fondue se solidifie sur toute la surface de la cellule du vase collecteur et des tubes rr^1 et r^2r^3 qui livrent passage aux courants réfrigérants, et la croûte ainsi formée K non conductrice de l'électricité et les diverses parties du four ne peuvent être attaquées ni par le bain fondu, ni par l'aluminium.

Un tel appareil ne pourrait produire de l'aluminium pur que si le vase extérieur A, constitué de fer ou fonte, n'était pas attaqué par l'électrolyte en fusion.

Or, en réalité, il l'est très rapidement ; le bain se souille de sels de fer plus facilement décomposables par le courant que les autres sels en présence, et c'est d'abord le fer qui se dépose en F et non l'aluminium.

Pour des courants d'intensités telles que la quantité de fer déposée est égale ou inférieure à la quantité de fer dissous, il ne se déposera en réalité que du fer et l'opération se réduira à un transport de ce métal du vase A à la cathode F.

Avec des courants plus forts, il se déposera aussi de l'aluminium, mais ce dernier s'alliera au fer également précipité pour former un ferro dont la teneur en aluminium sera d'autant plus grande que l'intensité du courant sera plus grande elle-même.

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE DU MAGNÉSIUM

Bunsen indique le premier la possibilité de décomposer par l'électrolyse le chlorure de magnésium fondu, et ouvre par cet exemple une nouvelle voie, c'est-à-dire la précipitation d'un métal par la décomposition électrolytique de ses sels halogénés et fondus (1852).

Il se servit pour cette expérience mémorable de l'appareil (*fig.* 4), décrit plus haut à propos de l'aluminium.

« Le chlorure de magnésium fondu, dit le savant allemand, est si facilement décomposé par le courant qu'on peut obtenir en peu de temps, avec un petit nombre d'éléments zinc-charbon, un régule métallique du poids de plusieurs grammes.

Pour préparer le chlorure de magnésium, le mieux est de se servir de la méthode bien connue proposée par *Liebig*.

On remplit le creuset de ce sel, puis on chauffe jusqu'à la fusion ; on fait ensuite passer le courant. »

Bunsen cite comme exemple une opération dans laquelle le courant de 10 éléments zinc-charbon a agi pendant une heure 55 minutes.

Il obtint 4,096 gr. de magnésium ; ce qui correspondait à un courant de 4.7 ampères.

Matthiessen proposa ensuite de remplacer le sel simple par un sel double de chlorure de magnésium et de potassium (carnallite).

Berthaut (1879) emploie comme électrolyte le chlorure de magnésium et comme anode un mélange comprimé de charbon et de magnésie, qui rappelle les électrodes à base d'oxyde du métal à précipiter imaginées par *H. Sainte-Claire Deville*.

Gorup-Besanez (1871) établit un appareil très simple de démonstration : « On fixe à un support une pipe en terre de Cologne ; on en remplit le fourneau avec du chlorure double de magnésium et de potassium, on fait fondre le sel et on y introduit par le tuyau de la pipe une aiguille à tricoter communiquant avec l'un des fils polaires, tandis que, par l'ouverture de la pipe, on plonge dans le chlorure fondu l'autre pôle, consistant en un morceau de coke taillé en pointe. Après le refroidissement, on trouve de petits globules de magnésium disséminés dans la masse saline et ne représentant qu'une partie du métal produit par l'électrolyse ; l'autre partie s'étant oxydée. »

F. Fischer imagine en 1882 un premier appareil que nous ne citons que pour mémoire et qui ne donna pas du reste de bons résultats.

Deux ans plus tard, il le remplaça par un autre plus pratique (*fig.* 8).

La partie essentielle de cet appareil est constituée par un creuset en porcelaine (de la manufacture royale de Berlin) que l'on porte graduellement au rouge clair.

Afin de le chauffer aussi uniformément que possible, F. Fischer se servait de deux tubes *a* et *b* de 13 à 17 centimètres de diamètre, revêtus intérieurement de carton d'amiante et qui étaient reliés à leur base par trois gros fils métalliques et reposaient sur trois pieds *z*. Le couvercle *d*, également revêtu de carton d'amiante sur sa face inférieure, avait une ouverture dans laquelle s'adaptait exactement le creuset, qui reposait sur un gros fil de fer entouré de pipe de terre *x*.

Un brûleur à trois becs était placé au-dessous de l'appareil ; les gaz chauds enveloppaient uniformément le creuset parce qu'ils étaient forcés par le tube *b* de redescendre suivant la direction des flèches.

Lorsque le sel double était fondu, une plaque ronde d'amiante *v* était placée sur le creuset et pressée fortement sur son bord au moyen d'un lourd anneau en fonte *f*.

La plaque d'amiante était pourvue d'un tuyau d'argile (vase poreux d'un élément galvanique dont on avait fait sauter le fond), dans les parois duquel étaient percés quelques trous.

Dans ce tuyau étaient fixés, à l'aide de quelques plaques d'amiante, le charbon servant d'électrode positive, et le tube avec ajutage latéral *r* pour l'échappement du chlore.

Cette forme de tuyau avait été choisie afin de pouvoir détruire les obstructions qui tendent à se produire et s'assurer du dégagement de chlore à l'aide d'une bande de papier tournesol, après avoir enlevé le bouchon.

Le pôle négatif consistait en un fil de fer *e*, dont l'extrémité inférieure en forme d'anneau entourait le charbon.

Par le tube *g*, on faisait arriver très lentement un gaz réducteur ou indifférent qui était desséché sur du chlorure de calcium et se dégageait avec le chlore par le tube *r*. Lorsqu'on se sert de gaz d'éclairage, les hydrocarbures sont naturellement décomposés par le chlore.

On employait une machine électrique pouvant fournir un courant de 50 ampères ; sous une tension de 9 à 10 volts ; et on arrivait à produire par heure 10 grammes de magnésium.

Celui-ci se déposait d'abord à l'état spongieux, puis se réunissait en globules qui atteignaient jusqu'à la grosseur d'une noix et surnageaient sur la surface du bain. »

Cet appareil était très convenable comme appareil de démonstration, mais ne pouvait pas être considéré comme un four véritablement industriel à cause de sa fragilité.

En 1883, *Grætzel* prit en Allemagne un brevet renfermant de nombreuses idées intéressantes. L'appareil employé par ce savant est représenté en coupe longitudinale (*fig.* 9). Il rappelle le four employé par le même auteur pour la préparation de l'aluminium.

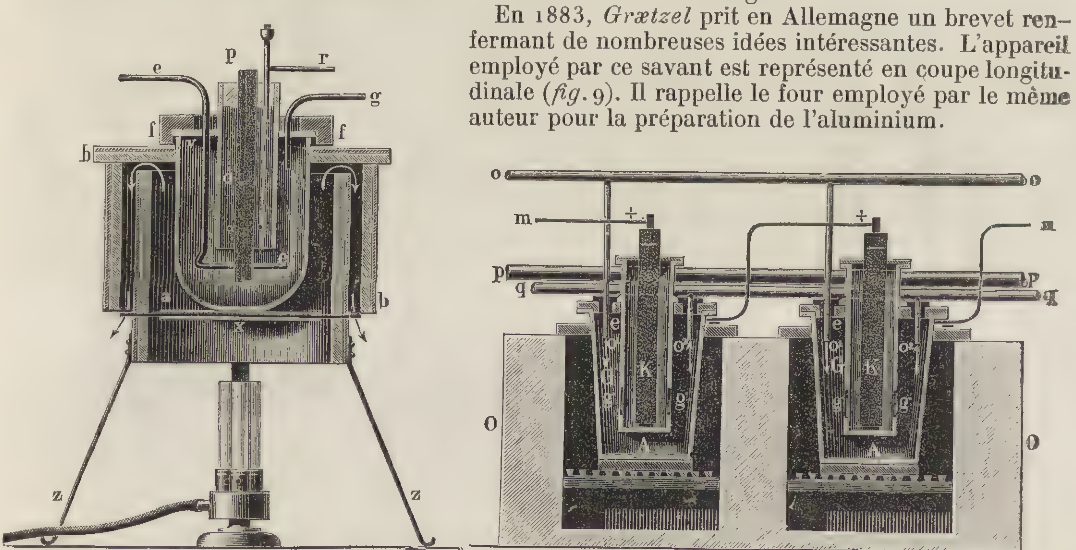


Fig. 8. — Appareil F. Fischer. Magnésium (1884).

Fig. 9. — Appareil Grætzel. Magnésium (1883).

On dispose dans un massif en maçonnerie, suivant la puissance de la source d'électricité, 2 à 5 vases de fusion A, qui peuvent être de forme quelconque, bien que la forme de creuset, telle qu'elle est indiquée ici, soit la plus convenable.

Ces vases constituent l'électrode négative ; ils sont en acier fondu malléable.

Ils reposent sur une plaque réfractaire placée au milieu d'une grille ; lorsque le vase a été mis en place, le foyer est fermé à sa partie supérieure à l'aide d'une plaque réfractaire formée de deux parties égales.

Chacun des vases de fusion est muni d'un couvercle *ee* de même métal ; le gaz réducteur arrive de la conduite principale commune *o* par le tube o' dans le vase de fusion et retourne par le tube o^2 dans le tuyau abducteur *q*.

Afin d'isoler les deux électrodes et de maintenir séparés l'un de l'autre le chlore dégagé en K, et le gaz isolant, l'électrode en charbon est enfermée dans un vase particulier G et suspendue avec celui-ci au couvercle *e* dans le vase de fusion A.

Afin de diminuer la tension électrique à l'intérieur de l'appareil, ainsi que pour entretenir le bain de matière fondue, au fur et à mesure de son épuisement, on dispose dans le vase G, à côté

de l'électrode en charbon, et libres de tout contact, des plaques ou tiges M faites d'un mélange de charbon et d'alumine (*fig.* 6).

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE DU LITHIUM

Bunsen et Matthiessen montrent, en 1854, que les chlorures alcalins fondus peuvent être décomposés par l'électrolyse et fournissent comme exemple l'électrolyse du chlorure de lithium.

Ils se servaient comme anode d'une baguette de charbon, et comme cathode d'un fil de fer plongeant dans un bain de chlorure de lithium fondu.

Le courant étant établi, on constatait, au bout de quelques secondes, qu'il se formait autour du fil de fer un régule fondu, blanc d'argent, adhérant au fil, et qui, après 2 à 3 minutes, avait acquis la grosseur d'un petit pois ; c'était du lithium.

Troost décrivit, en 1856, un appareil pour la préparation du lithium, représenté *fig.* 10.

C'était un vase de fusion constitué d'un creuset en fonte T, de 120 millimètres de hauteur et de 52 millimètres de diamètre à l'ouverture.

Ce creuset était fermé hermétiquement par un couvercle D, muni de deux ouvertures : l'une de 5 millimètres de largeur permettait l'introduction de la cathode K ; dans l'autre qui avait 31 millimètres de diamètre, était placé un tube en tôle de 29 millimètres de diamètre intérieur, descendant jusqu'à la moitié de la hauteur du creuset.

L'intérieur du cylindre en tôle était garni d'un tube en porcelaine, et ce dernier servait d'enveloppe au pôle positif L.

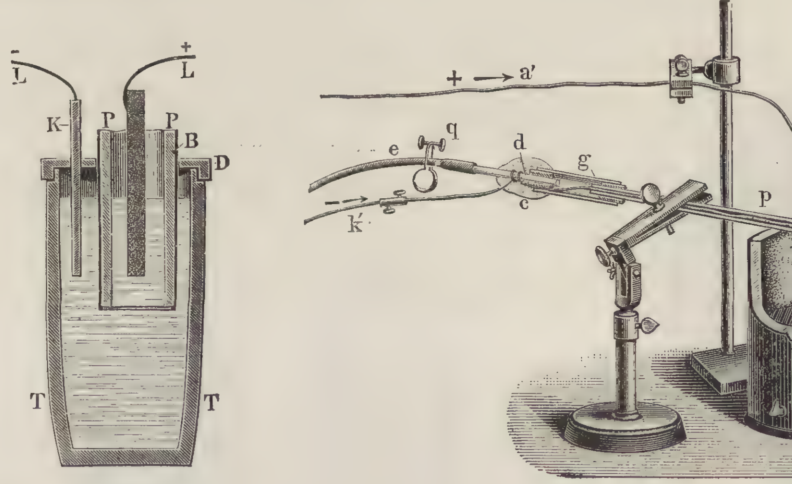


Fig. 10. — Appareil Troost. Lithium (1856).

Fig. 11. — Appareil Hiller. Lithium (1863).

Le lithium se rassemblait sur la surface du bain, environnant le pôle négatif, et on pouvait abandonner l'appareil à lui-même pendant des heures, en ayant seulement soin, de temps en temps, d'ajouter par le tube en porcelaine des morceaux de nouveau sel, au fur et à mesure de la décomposition de l'électrolyte.

Hiller (1863) employa, pour la préparation du lithium, un petit appareil de démonstration (*fig.* 11), où l'oxydation du lithium est prévenue par l'introduction dans l'appareil d'un gaz réducteur ou inactif.

Le creuset *t* en porcelaine contient du chlorure de lithium fondu ; la cathode K est formée par un fil de fer, dont l'extrémité K qui plonge dans l'électrolyte, se trouve dans l'intérieur du fourneau d'une pipe en terre renversée *p*.

Le lithium se rassemble autour de la cathode sur la surface du bain.

On introduit le gaz réducteur dans l'intérieur du fourneau de la pipe avant l'électrolyse.

Pour cela on enfonce le fourneau dans l'électrolyse en fusion ; la tige de la pipe étant en communication avec l'air. Cette tige s'engage dans un bouchon sur lequel est adapté un tube de verre.

A l'autre extrémité de ce tube est fixé un autre bouchon qui est traversé par un petit tube de verre mis en communication avec un gazogène renfermant le gaz réducteur, en desserrant légè-

rement la pince *g*, ce gaz pénètre dans l'appareil et crée immédiatement au-dessus de l'électrolyte une atmosphère inactive.

Ce dispositif constitue le premier exemple de l'emploi d'un gaz réducteur destiné à prévenir l'oxydation du métal produit par l'électrolyse des sels en fusion ignée.

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE DU SODIUM ET DU POTASSIUM

Davy, en 1808, réussit à produire le sodium et le potassium en électrolysant leurs hydroxydes fondus.

« Une petite quantité de potasse caustique, par exemple, contenue dans une cuiller en platine, fut chauffée au rouge intense et maintenue en bonne fusion ; dans ce but, un courant de gaz oxygène fourni par un gazogène était amené vers une flamme d'alcool et dirigé ensuite avec celle-ci sur la cuiller renfermant l'alcali.

Cette dernière était en communication avec le pôle positif d'une batterie de 100 éléments, tandis que la communication avec le pôle négatif était établie au moyen d'un fil de platine plongeant dans l'alcali fondu ». Ce procédé suffisant pour mettre en évidence la mise en liberté d'un métal au pôle négatif était inapplicable, même au laboratoire, pour en produire des quantités appréciables, ou faciles à recueillir.

Il fut modifié par Davy de la façon suivante :

Dans une capsule de platine, communiquant avec le pôle négatif d'une batterie, et contenant un peu de mercure, on décompose par le courant une lessive très concentrée d'alcali, de façon à obtenir le métal sous forme d'amalgame, pour le séparer ensuite par distillation de mercure.

Dans l'un ou l'autre de ces deux procédés, on trouve une idée nouvelle : *l'emploi d'un vase en matière conductrice servant en même temps de réservoir pour l'électrolyte et d'électrode.*

Le second procédé fournit le premier exemple d'une *cuve-cathode*, et en même temps le principe de toute une catégorie de méthodes appliquées aujourd'hui à l'extraction de la soude caustique, par l'électrolyse du sel marin.

Dans ces méthodes comme dans le second procédé de Davy, le sodium à l'état naissant forme en effet un amalgame ; mais au lieu d'être soumis à une distillation dans le but d'extraire le métal alcalin, cet amalgame est, dans les procédés modernes, mis en contact avec de l'eau qui est décomposée par le métal alcalin, avec formation d'une solution alcaline.

C'est à *Charles Watt* qu'on doit le premier procédé pour la préparation industrielle des métaux *alcalins* et *alcalino-terreux*. Breveté en Angleterre, le 25 septembre 1851, en voici quelques détails.

« Le but de l'inventeur était d'établir une méthode d'extraction de ces métaux, par l'action simultanée de l'électricité et de la chaleur. Il se servait pour cela de l'appareil représenté *fig.* 12.

Fig. 12. — Appareil Charles Watt. Métaux alcalins (1851).

Le vase A, renfermant l'électrolyte, est chauffé extérieurement ; il peut être constitué de substances de diverses natures : matières réfractaires ou métaux.

Dans le premier cas, il avait une épaisseur de 20 millimètres ; dans le second, il était muni d'un revêtement d'argile qui le préservait contre l'action directe de la source de chaleur.

B est un chapiteau mobile qui sert pour l'échappement des métaux ; C et *c* sont les électrodes ; DD est le bord du vase, par l'intermédiaire duquel il est suspendu dans le fourneau.

L'électrode C du compartiment couvert constitue la cathode qui est en charbon ; l'anode *c* est en or ou platine.

Le vase doit être rempli de sel fondu jusqu'aux quatre cinquièmes environ de sa hauteur ; la cloison centrale empêche la recombinaison des matières séparées.

La température doit être maintenue assez haute *pour assurer la volatilisation du métal au moment de sa mise en liberté ; on le recueille dans un hydrocarbure liquide.* »

Les sels employés par Watt étaient les chlorures, iodures, et bromures alcalins et alcalino-terreux.

On peut admettre que ce procédé puisse donner quelques résultats si on l'applique à la préparation des métaux alcalins, mais il n'en serait pas de même pour la préparation des métaux alcalino-terreux, ou alors le vase A ne saurait être formé de fer, la température de fusion de ce métal se rapprochant de celle du calcium, du baryum ou du strontium.

On employait comme anode, à la place des métaux précieux préconisés par Watt, du charbon aggloméré.

Nous allons passer maintenant en revue les méthodes imaginées pour la préparation de chacun des métaux alcalins et alcalino-terreux, pris en particulier.

Sodium. — *Jablochkoff* propose, en 1882, l'appareil représenté *fig.* 13.

Le chlorure de sodium, introduit par l'entonnoir D dans le creuset d'argile A, était fondu dans ce dernier par une source extérieure de chaleur et décomposé ensuite par le courant.

En vue de l'entraînement du chlore au pôle positif et des vapeurs de sodium au pôle négatif, les électrodes *a* et *b* étaient entourées d'un tube ou manchon C, C[1].

Les difficultés pratiques que présente l'électrolyse des chlorures alcalins, et, dans le cas particulier, du chlorure de sodium, ne paraissent pas avoir été vaincues dans cet appareil, qui n'est pas assez robuste pour assurer une marche de quelque durée.

Les deux tubes abducteurs, tels qu'ils sont représentés, semblent être de même constitution, ce qui ne peut être admis en pratique.

C'est ainsi que, du côté chlore, il ne saurait être en métal ; on aurait alors le choix entre la porcelaine ou mieux la terre réfractaire ou pâte d'argile ; par contre, du côté sodium on ne peut guère employer qu'un métal.

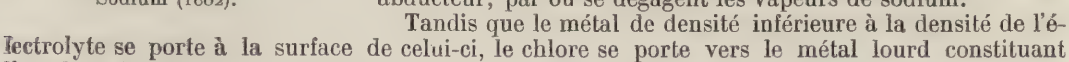


Fig. 13. — Appareil Jablochkoff. Sodium (1882).

En 1884, *C. H. W. Hœpfner*, breveta, en Allemagne, un nouveau dispositif.

« Du chlorure de sodium est fondu dans un creuset sur le fond duquel se trouve une couche de cuivre ou d'argent. On peut même employer tout autre métal, à l'exception du mercure dont le point d'ébullition est trop bas. Les parois latérales du creuset se composent d'une matière non conductrice. La couche métallique qui se trouve au fond du creuset constitue l'anode.

Si maintenant on ferme le courant, en plongeant dans le chlorure fondu la cathode formée de charbon ou d'un métal, une vive réaction se produit et le sodium est mis en liberté ; ce métal brûlerait au contact de l'air si l'on n'avait la précaution d'exclure ce dernier, en disposant à la partie supérieure de l'appareil un espace confiné communiquant avec un tube abducteur, par où se dégagent les vapeurs de sodium.

Tandis que le métal de densité inférieure à la densité de l'électrolyte se porte à la surface de celui-ci, le chlore se porte vers le métal lourd constituant l'anode et le transforme en chlorure, qui fond à la température de l'opération. »

Il est probable que les chlorures métalliques formés à l'anode ne restent pas en couche liquide au fond du vase comme le dit le brevet ; ils se répandent dans la masse de l'électrolyte, et comme leur force électromotrice de décomposition est inférieure à celle du chlorure de sodium, le cuivre, l'argent ou tout autre métal constituant l'anode se dépose à la cathode en même temps que le métal alcalin.

Il est même possible que, pour des densités de courant suffisamment faibles, ces chlorures métalliques soient seuls décomposés et que l'opération se réduise à un transport du métal lourd de l'anode à la cathode.

La même année *A. J. Rogers* prit en Amérique un brevet pour l'appareil donné par les figures 14 et 15.

Soit C une chaudière de fusion, munie d'un couvercle C′ fermant hermétiquement sur le milieu duquel est adapté un entonnoir *c′*, qui, lorsque l'appareil est suffisamment plein, est clos à l'aide d'une fermeture à flotteur *c*.

La soupape à sûreté c^2 s'ouvre dès qu'il se produit un dégagement subit de gaz.

D est le vase à décomposition, ou appareil électrolytique proprement dit ; il est partagé en deux cellules au moyen de la cloison *d* (*fig.* 15) faite d'une matière poreuse, comme par exemple l'argile à briques réfractaires, et ne descendant pas jusqu'au fond du vase.

Le tube E établit la communication entre les deux récipients C et D ; un robinet *e* règle l'arrivée de la masse fondue de C en D (*fig.* 14).

N est l'électrode négative, P l'électrode positive.

Le couvercle D′, fermant exactement la chambre à réaction D, est en communication par deux cols F, F′ avec des condenseurs.

La cloison *d* s'applique assez exactement contre le couvercle D′ pour empêcher le passage du chlore du logement anodique au logement cathodique.

La chambre D de l'appareil de Rogers rappelle le Four de Watt et ne semble pas pouvoir fournir, pas plus que ce dernier, une marche de longue durée, ce qui est, ne l'oublions pas, la première qualité pour un appareil industriel.

La pratique, du reste, a bien montré que l'appareil Rogers présentait de nombreux inconvénients et manquait de résistance pour la préparation du sodium.

Le procédé *Omholt*, imaginé en 1885, rentre dans la même catégorie des procédés Watt et A. J. Rogers, en ce sens qu'il paraît tout d'abord bien étudié, mais que les dispositifs recommandés résultent plutôt de conceptions *à priori* que de résultats expérimentaux.

« L'appareil représenté par les figures 16 et 17 se compose essentiellement d'un four à réverbère, dont le laboratoire est séparé par des cloisons *a a* en deux compartiments, isolés l'un de l'autre.

Dans chacun de ces deux compartiments se trouvent deux demi-cornues *b* et *c*, placées l'une à côté de l'autre horizontalement et parallèlement sur des supports *dd*, et de façon qu'elles soient séparées de la sole du laboratoire par un faible intervalle.

Les demi-cornues, désignées par les lettres *bb*, servent pour recevoir les électrodes négatives *ee*; les cornues *cc* renferment, au contraire, les électrodes positives *ff*. La combinaison halogénée à décomposer se trouve sur la sole du four à réverbère à l'état fondu, et en quantité telle que les électrodes placées dans les demi-cornues en soient complètement couvertes.

Le métal qui se rassemble aux électrodes négatives, ainsi que l'halogène devenu libre aux électrodes positives, se rassemblent à l'intérieur des demi-cornues et, par la fermeture hydraulique résultant de l'immersion des cornues dans la masse fondue, ces éléments sont préservés du gaz des foyers.

Les demi-cornues sont faites d'une matière réfractaire non conductrice, qu'on revêt intérieurement d'une substance renfermant du carbone (graphite ou charbon de bois).

Les électrodes sont en charbon.

Les demi-cornues *bb* et *cc* communiquent avec des chambres en terre réfractaire au moyen d'un tube court *hh*.

On peut faire pour l'appareil Omholt la même observation que pour les Fours Watt et Rogers; l'emploi de matières réfractaires pour les parties qui doivent être en contact avec le sodium fondu ou à l'état de vapeur ne saurait assurer à l'appareil une longue résistance, en raison de l'attaque que subissent ces matières par l'action du métal produit.

F. Fischer a proposé, en 1886, un dispositif reproduit *fig.* 18.

« Un creuset en fer est séparé en trois parties au moyen de deux cloisons ne descendant pas tout-à-fait jusqu'au fond.

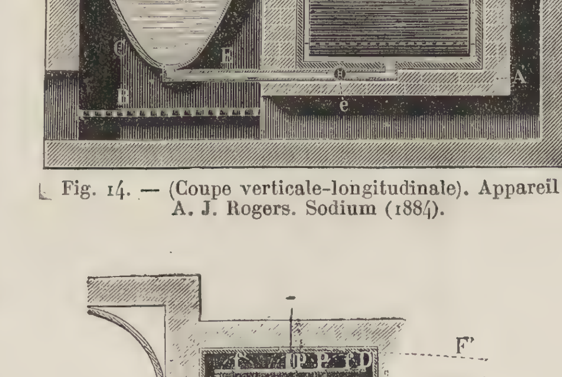


Fig. 14. — (Coupe verticale-longitudinale). Appareil A. J. Rogers. Sodium (1884).

Fig. 15. — (Projection horizontale). Appareil A. J. Rogers. Sodium (1884).

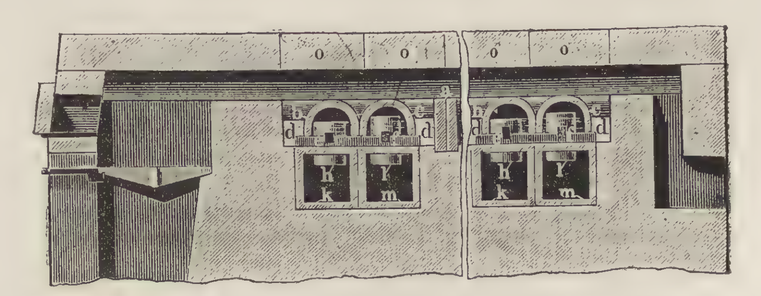


Fig. 16. — Coupe longitudinale-verticale. Four Omholt. Sodium (1885).

Le chlorure alcalin sec est introduit dans le premier compartiment, en quantité suffisante pour que le sel fondu monte à peu près jusqu'à la ligne *a*.

L'anode *c* est formée d'une plaque de charbon ; la cathode *e* d'une plaque de fer.

Les vapeurs de sodium et de chlore se dégagent par deux tubes latéraux. »

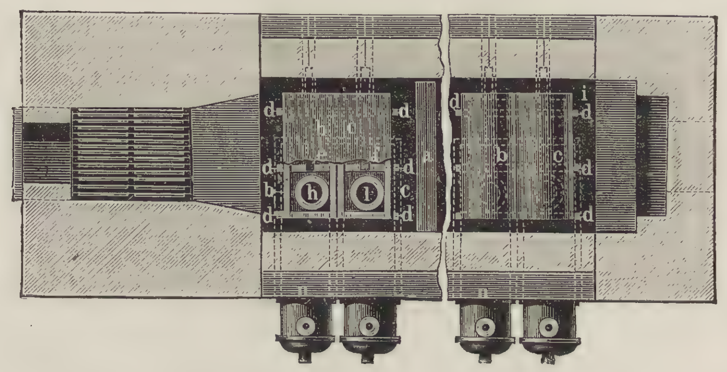


Fig. 17. — Projection horizontale. Four Omholt. Sodium (1885).

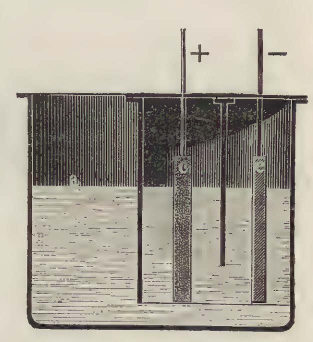


Fig. 18. — Appareil F. Fischer. Sodium (1886).

F. Fischer ajoute que les parois métalliques renfermant les anodes doivent être protégées contre l'action du chlore par un dispositif convenable pour le dégagement du gaz. On ne conçoit guère comme dispositif convenable que l'emploi d'un manchon en terre réfractaire dans lequel s'engagerait l'anode. Mais alors cette introduction augmenterait singulièrement la résistance de l'ensemble de l'appareil et en diminuerait d'autant le rendement pris en fonction de l'énergie électrique dépensée.

Peut-être l'appareil F. Fischer serait d'une meilleure utilisation, tel qu'il est décrit par l'auteur, si l'on employait comme électrolyte un hydrate alcalin au lieu d'un chlorure.

Potassium. — Les appareils imaginés pour la préparation du sodium pourraient servir également pour la préparation du Potassium.

Donnons cependant quelques méthodes proposées plus spécialement pour l'extraction de ce dernier.

Suivant *Matthiessen*, il se sépare du potassium lorsqu'on soumet à l'électrolyse un mélange fondu de 2 molécules de chlorure de potassium et une molécule de chlorure de calcium.

Un tel mélange a un point de fusion inférieur à celui du chlorure de potassium seul ; mais suivant *Borchers* les avantages de cet abaissement de températures, sont plus que compensés par les difficultés qu'entraîne pour l'électrolyse la présence dans le bain du chlorure de calcium.

Linnemann décompose le cyanure de potassium maintenu fondu dans un creuset, l'anode étant formée d'une plaque de charbon, la cathode d'une baguette de charbon.

Si la température est telle que la masse fondue se solidifie superficiellement, le métal réduit se rassemble au-dessous de la croûte. Ce procédé serait inapplicable industriellement, en raison du coût de la nature première employée, et du danger de sa manipulation.

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE DES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX

Les métaux de ce groupe offrent au point de vue de leurs propriétés, ainsi que de leurs méthodes de préparation l'analogie la plus grande.

Suivant *Borchers* qui s'est occupé tout spécialement de l'extraction des métaux alcalino-terreux et qui, ainsi que nous le verrons dans l'étude de la troisième période, a fait faire de grands progrès à cette question, la séparation de ces métaux de leurs oxydes ou de leurs sels halogènes est en comparaison de celle des autres métaux étudiés jusqu'ici, liée à de très grandes difficultés.

Ce fut *Davy* qui réussit le premier à décomposer par l'électrolyse, les terres alcalino-terreuses, en employant du mercure comme cathode ; le métal produit se présentait par suite à l'état d'amalgame.

Bien que ce savant ait songé ensuite à recueillir le métal par une distillation ultérieure, il ne semble pas, dans ses recherches ultérieures qu'il l'ait obtenu absolument pur, et notamment sans mercure, ni silicium.

Bunsen et *Matthiessen* réussirent mieux en électrolysant les chlorures alcalino-terreux.

C'est dans le cours de ces recherches que *Bunsen* fut amené à tenir compte de la densité de courant (intensité en ampères par centimètre carré) aux électrodes.

Bunsen dit en effet, qu'avec *une densité suffisante de courant.* il est possible de séparer le calcium et le baryum de solutions concentrées bouillantes de leurs chlorures acidulés par l'acide chlorhydrique.

Il se servait comme pôle négatif d'un fil de platine amalgamé, qui plongeait dans la solution. Celle-ci se trouvait dans une cellule d'argile, qui était placée dans un creuset de charbon, contenu lui même dans un creuset en porcelaine partiellement rempli d'acide chlorhydrique et maintenu chaud dans un bain-marie.

Le creuset en charbon servait en même temps de cellule de décomposition et de pôle positif. Lors de la décomposition du chlorure du calcium, il se produisit cependant quelques difficultés, résultant de ce que, au bout de quelques minutes, le pôle se recouvrait d'une croûte de chaux qui interrompait le courant.

En employant une bouillie de chlorure de baryum cristallisé faite avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, on pouvait obtenir facilement à 100° des quantités d'amalgame de baryum, du poids de 1 gramme.

La densité de courant était d'environ 1 ampère par millimètre carré de surface de cathode immergée.

S'appuyant sur ces expériences *Matthiessen* est parvenu, en 1855, dans le laboratoire de Bunsen a préparer directement à l'état pur les métaux alcalino-terreux avec leurs chlorures fondus.

Calcium. — Suivant *Borchers*, un mode de préparation, non très sûr, mais qui cependant lorsqu'il réussit, peut donner des morceaux de calcium gros comme des pois, serait le suivant : on fond dans un creuset de Hesse un mélange de deux molécules de chlorure de calcium, avec une molécule de chlorure de sodium et de sel ammoniac jusqu'à complète volatilisation de ce dernier, puis dans la masse fondue on place un cylindre de fer servant de pôle positif et l'on introduit dans ce cylindre une cellule d'argile étroite, de la longueur d'un doigt, et préalablement chauffé ou rouge ; la cellule est également remplie de la même masse fondue et sert à recevoir comme pôle négatif un fil de fer de la grosseur d'une aiguille à tricoter, ou une baguette de charbon.

Lorsque les chlorures fondus occupent dans la cellule un niveau plus élevé de 15 à 30 millimètres environ que dans le creuset extérieur, on peut facilement régler le feu de façon qu'il se forme à la surface, seulement dans la cellule, une croûte solide, au-dessous de laquelle se rassemble le métal isolé, sans se mettre au contact avec les parois de la cellule.

Il faut dire que cette méthode est postérieure à 1886 ; nous l'avons indiqué ici cependant pour démontrer qu'avec un appareil, en somme peu compliqué, on peut réussir à produire les métaux alcalino-terreux, de même façon que les métaux alcalins, c'est-à-dire par l'électrolyse de leurs chlorures fondus. C'est avec une méthode semblable, au moins dans ses lignes générales que *Matthiessen* obtint du calcium, mais, presque toujours, ce métal était comme disséminé sous la forme d'une poudre fine, ne différant point du mélange de chlorures refroidi et cassé ; cela par la raison que la densité du calcium est sensiblement égale à celle de l'électrolyte employé, et que sans doute la température du bain n'était pas assez élevée pour fondre le métal, et l'amener à se présenter sous forme de globules.

Strontium et Baryum. — Suivant Matthiessen, la préparation du strontium semble moins difficile. Un petit creuset et une cellule d'argile placée dans celui-ci sont remplis de chlorure de strontium anhydre, avec lequel on a mélangé un peu de chlorure d'ammonium, et de façon que la masse fondue se trouve dans la cellule à un niveau plus élevé que dans le creuset.

La cellule est entourée d'un cylindre de fer formant l'extrémité du pôle positif, et dans cette même cellule plonge un fil de fer court et très mince, qui est fixé à un fil plus gros, les deux fils étant entourés d'un tuyau de pipe en terre, jusqu'au point où le fil court plonge dans la masse saline.

Si la température est réglée de façon que la masse contenue dans la cellule d'argile forme à sa surface une croûte solidifiée, le strontium se sépare au-dessous de celle-ci en morceaux dont le poids peut s'élever jusqu'à 0,5 gr. ; sans se mettre en contact avec les parois latérales. Comme pour le calcium ces observations sont dues à *Borchers*.

Avec cette méthode, le baryum ne peut s'obtenir en morceaux, mais seulement à l'état de poudre très divisée.

Ce doit être par erreur, ajoute *Borchers*, qu'il est dit dans la chimie de *Gmelin-Kraut*, que *Matthiessen*, en électrolysant du chlorure de baryum a obtenu des globules de métal du volume d'un grain de moutarde et adhérents aux pôles-fer.

Hiller recommande spécialement pour la préparation du strontium l'appareil décrit à propos du lithium.

A. Feldmann, dans un brevet pris en Allemagne, recommande de mélanger aux combinaisons halogénées des métaux alcalino-terreux, ou à leurs sels alcalins doubles, un oxyde dont le métal est plus électro-positif que le métal à séparer. Nous ne pensons pas que ce procédé apporte une solution à cette question.

De toutes ces premières recherches il ressort que la séparation du calcium, du strontium et du baryum est un problème des plus difficiles.

D'autre part, suivant *Borchers*, on peut déduire des travaux de *Bunsen* et de *Matthiessen* toutes les conditions pour la solution de ce problème.

1° Une densité de courant élevée ; par exemple de 50 à 100 ampères par centimètre carré à la cathode ; 2° Une haute température à la cathode ; 3° Une basse température de la masse fondue.

GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉLECTROLYSE PAR FUSION IGNÉE

Si l'origine de l'électrolyse par fusion ignée est marquée par les expériences de Davy (1807-1815), cette science ne s'affirme définitivement que quarante ans plus tard, à la suite des recherches de Bunsen, Matthiessen, et Deville (1851-1855).

Fonction des électrolytes fondus. — Un fait est, dès lors, bien établi : les *sels halogénés* des métaux alcalins (lithium, potassium, sodium), alcalino-terreux (calcium, baryum, strontium) et terreux (aluminium, magnésium) amenés à l'état de fusion ignée, c'est-à-dire à l'état anhydre et fondu, conduisent l'électricité à la manière des solutions salines, et se décomposent au passage du courant en deux éléments : le métal qui prend naissance à l'électrode négative ; l'halogène qui apparaît à l'électrode positive.

Si, dans le cours de la première période, les essais relatifs à l'extraction des métaux alcalino-terreux ont été très limités et n'ont pas conduit à des résultats bien définis, aussi bien pour ce qui concerne la nature de l'électrolyte que pour les dispositifs de l'appareil, on sait déjà que les chlorures se présentent dans des conditions convenables pour l'extraction des métaux alcalins et du magnésium. Nous verrons que pour l'aluminium, c'est le fluorure qu'il faut adopter.

Choix de l'électrolyte. — L'électrolyte doit répondre à certaines conditions, qui dépendent de la *densité* et du point de fusion et dans certains cas de volatilisation du métal à produire.

Le tableau II donne le poids spécifique, et le point de fusion des principaux métaux obtenus par l'électrolyse de leurs sels fondus, et pour quelques-uns le point de volatilisation ; il renferme également le poids spécifique, la température de fusion des électrolytes correspondant.

TABLEAU II

ELECTROLYSES PAR FUSION IGNÉE. — MÉTAUX ET ÉLECTROLYTES

Métaux	Poids spécifique (à 0°)	Point de fusion	Point de volatilisation	Electrolyte	Poids spécifique (état fondu)	Point de fusion
Li	0,59	180°	1 000°	LiCl	1,515	600°
K	0,864	62°	720°-750°	KCl	1,63	750°
Na	0,974	95°,6	900°	NaCl	1,65	750°
Ca	1,60	800°-1 000°	—	$CaCl^2$	2,21	750°
Mg	1,75	630°	> 1 100°	$MgCl^2$	1,56	550°-625°
Gl	2,10	800°	—	—	—	—
Sr	2,50	1 000°-1 200°	—	$SrCl^2$	2,77	—
Al	2,68	625°	—	Al^2Cl^6, 6 NaCl	—	185°-200°
				Al^2F^6, 6 NaF	1,76	675°
Ba	3,75	850°	1 150°	$BaCl^2$	3,70	

Température de l'opération. — Il importe avant tout d'opérer à une température telle, que le métal produit se présente à l'*état fondu*, ou à l'*état gazeux*. Dans le premier cas, il se rassemblera facilement en une seule masse facile à séparer de l'électrolyte ; dans le second on pourra en recueillir les vapeurs, c'est-à-dire les amener dans des vases à condensation au moyen de tubes abducteurs disposés *ad hoc*.

D'autre part, à cette température, l'électrolyte devra être assez fixe pour que, pendant l'opération les pertes par évaporation soient réduites au minimum.

Les chlorures, à ces deux points de vue, ont donné d'assez bons résultats, dès les premières recherches pour l'extraction des métaux alcalins et du magnésium.

Le magnésium et le lithium se recueillent à l'état fondu, le potassium et le sodium à l'état gazeux, et dans tous les cas, les chlorures employés sont assez fixes pour que les pertes par évaporation soient négligeables.

En est-il de même pour les chlorures de strontium et de baryum dont les points de fusion ne doivent pas être très éloignés de ceux des chlorures alcalins et du chlorure de calcium, tandis que les points de fusion du baryum et du strontium sont très voisins de la chaleur de volatilisation probable de ces mêmes chlorures ? C'est un point que nous éluciderons dans la partie de notre étude relative à la troisième période.

Pour ce qui concerne l'aluminium, la température de fusion de son chlorure (chlorure double d'aluminium et de sodium) n'est que de 180° ; sa température de volatilisation est d'autre part inférieure à la température de fusion de l'aluminium ; il s'en suit que ce dernier sera mis en liberté à l'état solide. En fait, il se présente à l'état de poudre fine disséminée dans toute la masse de l'électrolyte, d'où il est très difficile de le recueillir, sans grandes pertes.

Le fluorure d'aluminium, au contraire, se présente avec toutes les conditions requises pour une bonne électrolyse. L'expérience nous a donné, par exemple, 675° pour la chaleur de fusion d'un mélange de 30 parties de fluorure double d'aluminium et de sodium (cryolithe) et de 70 parties de chlorure de sodium, et a indiqué que l'évaporation ne se produit guère qu'à 1 000-1 100°.

En opérant à 900° l'électrolyte est très fluide, suffisamment fixe, et l'aluminium se présente à l'état fondu la température de fusion de ce métal étant 625°.

En réalité, les procédés appliqués dans l'industrie à l'extraction de l'aluminium sont tous à base de cryolithe.

Sels simples et sels doubles. — Pour l'extraction du potassium et du sodium on emploie comme électrolyte les chlorures simples de ces métaux ou leurs hydrates.

Pour les autres métaux on donne la préférence aux sels doubles, avec cette considération que le métal du sel additionné, au sel du métal à produire soit plus électro-positif que ce dernier.

En fait, les électrolytes fondus, comme les solutions salines, suivent les lois de la dynamique, c'est-à-dire que lorsque plusieurs métaux se trouvent en présence, c'est celui qui pour être mis en liberté exige le moins d'énergie calorifique qui se dépose le premier.

Les sels doubles présentent de nombreux avantages ; ils offrent plus de fluidité et plus de fixité que les sels simples, et aussi une température de fusion plus faible.

C'est ainsi que M. Guntz dans le cours de ces recherches sur l'électro-métallurgie du lithium, a pu abaisser le point de fusion de l'électrolyte (LiCl) de 600°, à 480° en opérant sur un mélange à poids égal de LiCl et de KCl.

Il a des cas où les sels simples sont de très mauvais électrolytes, en raison de leur très faible conductibilité pour l'électricité ; par l'addition de sel d'un métal plus électro-positif on obtient un mélange suffisamment conducteur, sans gêner cependant la précipitation du métal cherché.

Produits d'alimentation. — Une des principales conditions d'une bonne électrolyse est de maintenir constante la composition du bain, au moins pour ce qui concerne les proportions de l'électrolyte principal lorsque le bain est composé d'un mélange de plusieurs sels.

Pour cela il n'est pas indispensable d'ajouter au bain un sel de même nature que l'électrolyte décomposé. L'expérience indique qu'on arrive au même résultat en alimentant avec l'oxyde du métal précipité.

Cet oxyde se dissout dans le bain, ou se mélange à sa masse ; l'halogène à l'état naissant agira sur lui et régénèrera le sel halogène qui constituait l'électrolyte principal avec dégagement d'oxygène.

Certains auteurs prétendent même que dans quelques exemples l'oxyde se dissout dans la masse et qu'il forme l'électrolyte principal, c'est-à-dire que le phénomène se réduit à la décomposition de l'oxyde, avec précipitation du métal à l'électrode négative, et dégagement d'oxygène à l'électrode positive.

Dispositifs de l'appareil électrolytique. — La densité des électrolytes fondus varie généralement entre 1,7 et 2. On peut toujours former un bain dont la densité est comprise entre ces limites par des mélanges appropriées. Le tableau II indique que, eu égard à cette densité, les métaux expérimentés peuvent se diviser en trois groupes.

Dans le premier se trouvent le potassium, le sodium et le lithium, dont la densité est notamment plus faible que celle de l'électrolyte au sein duquel ils prennent naissance ; l'appareil devra alors être disposé de façon que l'on puisse recueillir facilement le métal, soit à l'état liquide, surnageant à la surface du bain, soit à l'état gazeux si la température du bain est supérieure à la température de volatilisation du métal produit.

La solution du problème est assez délicate et nous avons vu qu'elle n'a pas été atteinte dans les appareils de la première période.

Dans le second groupe les métaux tels que le magnésium, le calcium et sans doute le glucinium, ont une densité sensiblement égale à celle de l'électrolyte, si non très voisine.

Ils se présentent à l'état liquide, la température du bain étant supérieur à leur température de fusion et inférieure à leur température de volatilisation. Pour ce cas encore les appareils de la première période n'apportent pas une solution nette du problème.

Restent les métaux du troisième groupe dont la densité est nettement supérieure à la densité de l'électrolyte, comme l'aluminium, quelque soit l'électrolyte employé (chlorures ou fluorures doubles), ou comme le baryum et le strontium, si l'on prend comme électrolytes des mélanges de leurs chlorures avec d'autres chlorures, moins facilement décomposables, tels que les chlorures alcalins, et de densité beaucoup plus faible que celle de ces métaux.

Dans le cas ou les chlorures ou autres sels de baryum et de strontium sont employés seuls, on tombe dans l'exemple des métaux à densité sensiblement la même que celle de l'électrolyte.

Pour ce qui concerne l'aluminium, le problème a été complètement résolu dès le début de la deuxième période, non seulement au laboratoire mais aussi dans l'industrie.

La séparation du baryum et du strontium présente plus de difficultés ; si non à cause de la densité de ces métaux qui est franchement plus grande que la densité de leur électrolyte lorsque on se sert comme électrolyte d'un mélange de plusienrs sels, mais en raison de leur point de fusion élevé, et ce n'est que dans la troisième période que le problème paraît avoir été résolu.

Nature du récipient, des électrodes et des autres parties actives de l'appareil électrolytique. — Le récipient doit être de nature telle qu'il puisse avant tout résister pendant un temps indéterminé à la température de l'opération ; et, en second lieu, que l'électrolyte qu'il contient n'ait sur lui aucune action chimique.

Dans le cas contraire, outre qu'il serait mis rapidement hors d'usage, les matières étrangères introduites dans l'électrolyte, du fait de sa détérioration, pourraient nuire à la marche de l'électrolyse, ou à la pureté du métal.

Nous ferons la même observation pour ce qui concerne les électrodes, dont l'une d'elles est souvent constituée par le récipient lui-même, et pour les parties non actives de l'appareil en contact avec l'électrolyte, telles que *cloisons*, *tubes abducteurs*, *trou de coulée*, etc., avec cette considération que les électrodes doivent pouvoir également résister à l'action des éléments qui y sont mis en liberté, et s'y présentent à l'état naissant ou libre, et les autres parties à l'action de ces mêmes éléments à l'état libre.

Il est difficile de fixer d'une façon générale la nature des substances entrant dans la constitution des Fours appliqués à l'électrolyse par fusion ignée, nature qui variera certainement avec celle de l'électrolyte, des éléments mis en liberté aux électrodes, et des corps simples ou composés résultant des réactions secondaires, enfin avec la température de l'opération.

De toutes les questions soulevées jusqu'à présent c'est cette dernière, qui a fait le moins de progrès pendant la première période et c'est au contraire sa solution qui est comme la caractéristique des résultats obtenus pendant la deuxième période.

Il est juste de dire que les conditions mêmes dans lesquelles s'étaient mis les premiers expérimentateurs rendaient difficile la solution du problème, et parmi ces conditions nous entendons surtout le fait d'emprunter à une source étrangère au courant la quantité de chaleur nécessaire à la fusion de l'électrolyte, et son maintien à l'état fondu.

Nous verrons, par contre, que la question se simplifie lorsqu'on réclame du courant toute l'énergie calorifique nécessaire pour maintenir l'électrolyte à l'état fondu, en même temps qu'il remplit son rôle d'agent de décomposition.

Nous savons cependant déjà qu'on peut employer des récipients métalliques, lorsque ceux-ci ne constituent pas une des électrodes, dans l'électrolyse des *chlorures* sauf dans celle du chlorure d'aluminium, à condition toutefois que par un dispositif spécial, ces récipients soient à l'abri de tout contact avec le chlore devenu libre.

Une cathode métallique, en fer généralement, convient pour le magnésium, les métaux alcalins et peut être les métaux alcalino-terreux ; pour l'aluminium, seules les cathodes en charbon recueillent un métal pur.

Les tubes abducteurs pour le dégagement des métaux alcalins, dans les méthodes où ceux-ci se présentent à l'état de vapeur, doivent être métalliques ; par contre, ceux qui doivent conduire le chlore ne sauraient être qu'en matières réfractaires, ou en charbon.

Dans l'électrolyse du fluorure d'aluminium on peut employer un récipient métallique, à condition de le prévenir de toute attaque au moyen d'un artifice, consistant à le mettre *en dérivation avec la cathode*, au moyen d'une résistance calculée de façon qu'il ne passe dans la cuve que 3 a 5 pour cent du courant total, le reste 95 à 97 pour cent sera utilisé à la cathode, qui devra être constituée de charbon aggloméré. La cathode est disposée directement au-dessus d'un

creuset en charbon, isolé de la cuve, et dans lequel vient s'accumuler l'aluminium à l'état fondu, et ne contenant que des traces de fer (A. Minet, 1887).

En pratique, les récipients pour fluorures sont constitués de charbon aggloméré ; c'est aussi de charbon que sont formées les anodes dans la grande majorité des appareils industriels appliqués actuellement.

FOURS DE DIVERSES CLASSES

Fours Despretz. — Dans une communication faite le 17 décembre 1849, à l'Académie des Sciences, *Despretz* décrit deux types de fours.

Four à arc. — A l'intérieur d'une petite cornue de charbon de sucre (de 1,5 cent. de diamètre environ), on fait jaillir un arc voltaïque partant d'une pointe de charbon. La cornue elle-même servait d'électrode positive.

Four à résistance. — Un tube en charbon de sucre, de 7 millimètres de diamètre et de 23 millimètres de longueur, fermé avec deux bouchons de même matière, est traversé par un courant d'une grande puissance et porté au rouge blanc avec son contenu.

Four Pichon. — C'est un appareil à arc que *Pichon,* d'après Andreoli, aurait imaginé en 1853. — Représenté (*fig.* 19). — Il est composé essentiellement de deux paires d'électrodes, superposées parallèlement, entre chacune desquelles jaillit un arc ; il était destiné à la fusion des minerais, qui après avoir été réduits en poudre, et versés dans un entonnoir disposé à la partie supérieure de l'appareil, traversaient successivement les deux arcs.

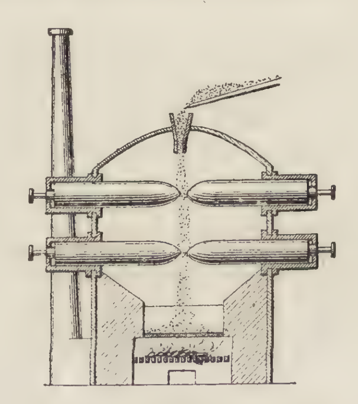


Fig. 19. — Four Pichon et Johnson (1853). Fusion des minerais.

Fours Johnson. — A peu près à la même époque, exactement le 22 mars 1853, Johnson prit un brevet donnant la description de deux fours à arc. L'un en tout point semblable au four *Pichon* et destiné à la fusion ou à la réduction des minerais ; l'autre, qui est décrit par l'auteur de telle façon que l'on ne peut mieux faire pour en donner une idée que de reproduire un dessin (*fig.* 20) emprunté à un brevet anglais de H. Cowles pris en 1887.

« Les deux électrodes sont disposées, vis à vis l'une de l'autre sous un certain angle. La supérieure est creuse et remplie du minerai à réduire, qui est refoulé peu à peu vers le bas au moyen d'une hélice. »

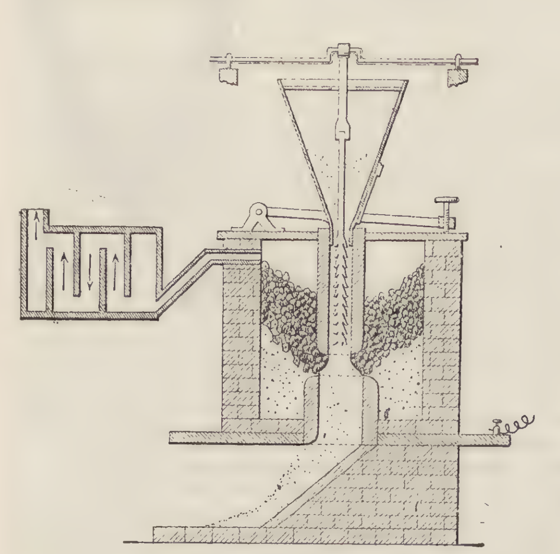


Fig. 20. — Four Johnson (1853) et Cowless (1887). Fusion et réduction des minerais.

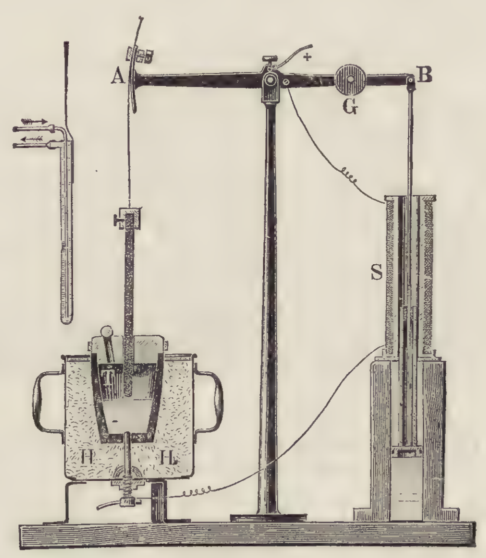


Fig. 21. — Four W. Siemens. 1er type (1878-1879).

Les minerais sont déversés, à l'aide d'un entonnoir, dans l'électrode supérieure, et traversent, en quittant cette électrode, la zone de l'arc voltaïque.

Les produits de la fusion descendent dans une chambre située au bas de l'appareil.

Fours W. Siemens. — Avec les Fours *Siemens* nous abordons des types d'appareils constituant les premiers exemples d'applications économiques de la chaleur de l'arc.

Ils étaient destinés à la fusion des métaux.

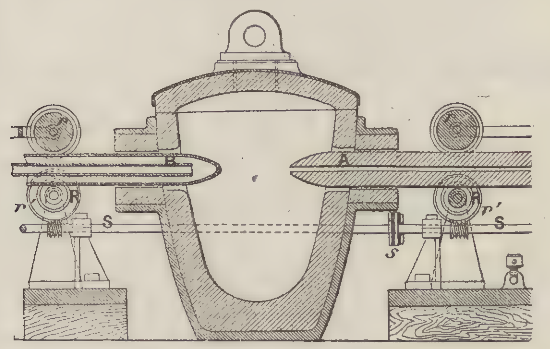


Fig. 22. — Four W. Siemens. 2e type (1878-1879).

Nous ne nous étendrons pas sur les détails de construction de ces fours bien connus, et dont on peut aisément se rendre compte d'après les figures 21, 22, 23, qui les représentent. Deux de ces fours, les premiers, ont fait l'objet de brevets pris en Angleterre en 1878 et 1879.

Celui que représente la figure 21 est un Four à Arc avec électrode en charbon plongeant à l'intérieur d'un creuset en charbon constituant l'autre électrode.

Le Four représenté (*fig.* 22), est encore un Four à Arc. L'arc voltaïque jaillit entre deux électrodes horizontales dont les extrémités, en regard, aboutissent un peu au-dessus du centre d'un creuset, les matières traitées n'étant pas en contact avec l'arc.

Ce serait donc un four de deuxième classe.

Ajoutons que dans ce four l'une des électrodes est en charbon, l'autre est constituée d'un tube métallique qui peut être refroidi par un courant d'eau, ou d'air froid.

Le Four (*fig.* 23) rappelle le premier type, avec cette différence que l'électrode en charbon de celui-ci est remplacée par une pièce métallique creuse en forme d'entonnoir, et remplie d'eau.

Données expérimentales. — D'après les calculs de *Siemens*, on peut théoriquement, à l'aide d'une dynamo, actionnée par une machine à vapeur, fondre avec 1 kilogramme de charbon, brûlé dans la chaudière, à peu près un kilogramme d'acier.

Rappelons qu'avec un fourneau et une soufflerie ordinaire il faut, pour fondre une tonne d'acier dans les creusets, 2,5 à 3 tonnes de coke de première qualité ; ce même effet est obtenu avec une tonne de charbon seulement dans un four à gaz avec régénérateur, tandis qu'avec le four Martin on ne consomme que 600 kilogrammes de charbon.

Voici quelques chiffres d'expériences :

Avec un courant de 40 ampères et 37 volts, d'une puissance de 1,6 cheval français par conséquent, Siemens est arrivé à fondre 500 grammes d'acier en quinze minutes ; soit une dépense de 0,8 cheval heure pour 1 kilogramme.

Siemens a pu fondre également dans une autre expérience et en une seule charge, jusqu'à 9 kilogrammes d'acier de lime en une heure ; dans un autre essai 3,6 kilogrammes de platine en quinze minutes, en dépensant des quantités de chaleur en rapport avec le travail demandé. Il ne réussissait à fondre des métaux plus réfractaires tels que le tungstène qu'en petites quantités ; il obtenait facilement la fusion de la fonte, du cuivre, du nickel, du cobalt.

Fig. 23. — Four W. Siemens. 1er type variante (1878-1879).

Siemens était aidé dans ses expériences par le professeur A. K. Huntington.

Fours Louis Clerc (1880-1881). — Cet ingénieur est l'auteur de la *Lampe-Soleil* bien connue, brevetée en France en 1880. Une des raisons qui empêcha cette Lampe de fournir la carrière industrielle souhaitée par l'auteur, fut *la fusion de la chaux*, ou de toute autre matière qu'il employa, pour guider l'arc intérieurement. Ce dernier, au lieu de suivre, comme au début du fonctionnement de l'appreil, la surface de la matière réfractaire, de la porter à l'incandescence et de fournir ainsi une belle lumière jaune, s'y enterrait au fur et à mesure que cette matière entrait en fusion et le rendement lumineux s'affaiblissait graduellement.

Clerc songea alors à transformer sa lampe en un type de four capable par sa disposition de *fondre les matières les plus réfractaires*, et il espérait, pouvoir tirer de ces matières fondues de petits blocs qui ultérieurement devaient servir de guide à l'arc de sa lampe.

Il construisit deux types de fours. Le premier n'était autre que la lampe soleil elle-même posée sur un bloc de calcaire (*fig.* 24); les électrodes étaient verticales-obliques.

Le second type, fut l'objet d'un brevet pris en Belgique; il est représenté *fig.* 25 et 26, les électrodes étaient horizontales.

Voici quelques détails de ce dernier type : C couvert amovible. — Electrodes formées de charbon de 20 millimètres de diamètre, dont une creuse, permettant l'allumage de l'arc par un charbon auxiliaire. — B, bloc de calcaire pur, S, réservoir pour la matière fondue.

Cette invention marque une date trop importante dans l'histoire des fours électriques, pour que nous hésitions à reproduire, *in extenso* la description qu'en a donnée l'auteur avec les figures d'origine.

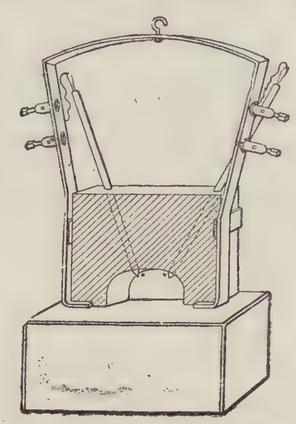


Fig. 24. — Four Louis Clerc. 1er type (1880).

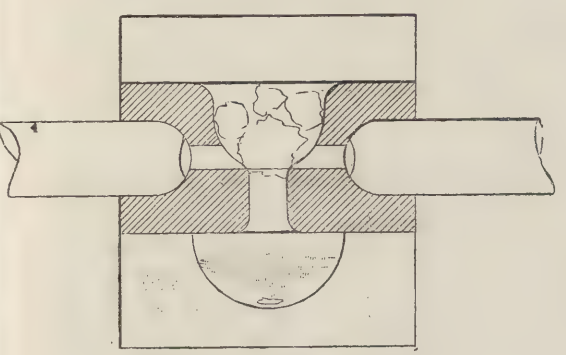


Fig. 25. — Four Louis Clerc. 2e type. Coupe verticale longitudinale.

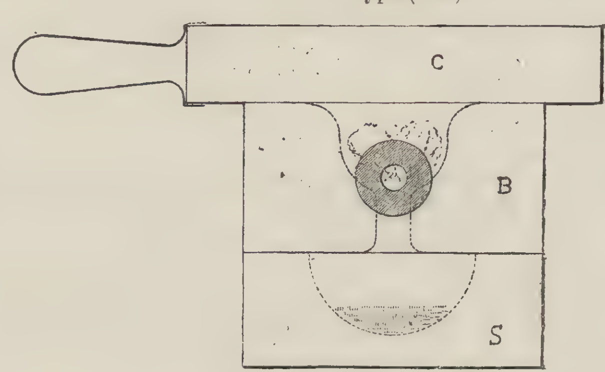


Fig. 26. — Four Louis Clerc (1881). 2e type. Coupe verticale transversale.

FOUR A HAUTE TEMPÉRATURE

Louis Clerc [1]

(*Brevet Belge du* 9 *juillet* 1881)

« Notre invention a pour but de produire et d'utiliser l'énorme quantité de chaleur que peuvent développer une flamme oxhydrique, ou *un arc voltaïque*, employés seuls ou concuremment quand ils lèchent continuellement les mêmes parois de la substance à échauffer.

L'appareil ou four à l'aide duquel nous réalisons cette invention consiste en un bloc fait de matière ou de pâte réfractaires, dans lequel nous réservons *deux, quatre ou un nombre quelconque de canaux*.

Si le four de haute température est à flamme oxhydrique, chaque paire de canaux reçoit deux tubes à gaz pour l'accès de l'hydrogène et de l'oxygène dans des proportions connues.

Si l'appareil est à arc voltaïque, ces canaux reçoivent des baguettes de charbon en connection avec les fils ou câbles d'une machine productrice d'électricité.

Ces baguettes sont mues par des contrepoids ou par des ressorts. Elles ont leurs extrémités noyées dans la matière réfractaire et l'arc passe par les deux orifices des canaux qui les renferment.

Quand à la nature du bloc, il suffit que celui-ci soit formé d'une matière réfractaire ; nous employons de préférence, quoique non exclusivement, à cet effet un aggloméré de magnésie calcinée et d'un oxyde métallique, le tout comprimé à haute pression.

La *forme intérieure* du four électrique dépend du corps que l'on veut soumettre à la haute température obtenue. *C'est généralement une simple cavité sphérique, sur laquelle on peut disposer un couvercle mobile.*

Dans certains cas, ce couvercle peut être fixe ou être percé d'une ouverture pour l'introduction des matières à traiter.

---

(1) Nous appelons l'attention de nos lecteurs sur la description des fours de Louis Clerc, brevetés en 1881. Il résulte de l'Exposé très complet de notre collaborateur que M. Moissan n'a fait que copier les dispositions de ces fours. Le four Moissan (1893) n'est autre chose que le four Louis Clerc (1881), démarqué. (N. D. L. R.)

On voit facilement que par la disposition indiquée, la matière traitée sera toujours léchée par la flamme oxydrique ou par l'arc, dont la position est uniformément invariable.

Les applications de ce four sont nombreuses.

Le dispositif dans lequel on fait usage d'un arc voltaïque, permettant la transformation du charbon en graphite peut être utilisé dans beaucoup de cas, et tout naturellement dans les exemples ou cette transformation peut aider à l'action physique ou chimique que l'on a en vue.

Les figures 27 et 28 qui accompagnent la présente description, sont une reproduction fidèle de notre invention.

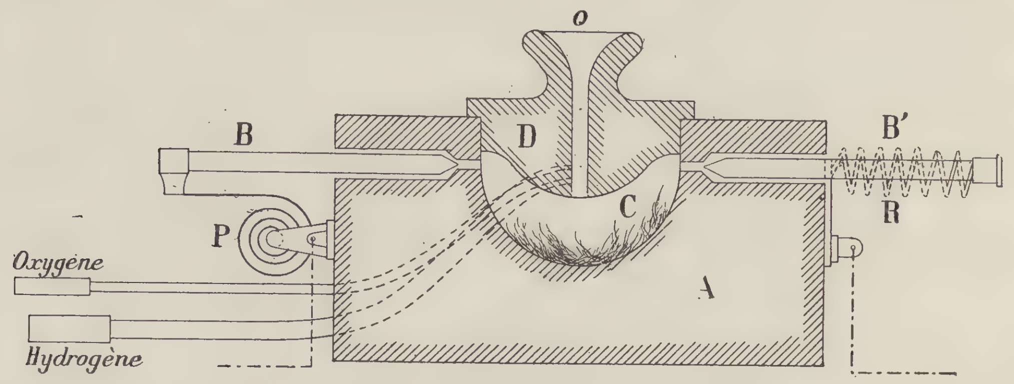


Fig. 27. — Four Louis Clerc. 2e type. Variante (1881).

Dans ces figures les mêmes lettres désignent les mêmes éléments du Four.

A, bloc fait de pâte ou de substance réfractaire; il peut être formé *d'une pièce* ou de *plusieurs* pièees frettées.

C, cavité qui est ménagée ; ses dimensions variant avec le but à atteindre.

D, couvercle qui *permet de maintenir la chaleur localisée dans le four*, lorsqu'on veut atteindre des températures plus élevées. Il est percé d'une ou de plusieurs ouvertures O, pour l'introduction des matières à traiter, ou l'échappement des gaz ou des vapeurs.

Si le **four est électrique**, la fusion des substances traitées s'obtient au moyen *d'un ou de plusieurs arcs voltaïques* produits entre un nombre égal de paires de charbon BB, B'B', B"B", etc., ayant leurs extrémités noyées dans le bloc réfractaire et passant par des orifices OO'.

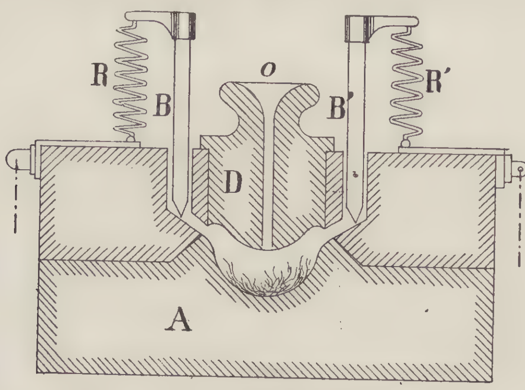


Fig. 28. — Four Louis Clerc. 3e type (1881)

Ces charbons peuvent être *obliques* (*fig.* 24), *horizontaux* (*fig.* 25, 26 et 27), ou *perpendiculaires* (*fig.* 28).

La section de ces charbons est de forme circulaire, mais il pourra être avantageux de leur donner une section différente : *polygonale*, *annulaire* ou *mixte*.

Cette section pouvait être très grande, on peut mélanger dans leur masse, ou leur adjoindre intérieurement des matières destinées à augmenter leur durée ou faciliter leur bon fonctionnement.

Les crayons creux peuvent servir à introduire les jets de gaz oxyhdrique.

L'avancement de ces charbons ou crayons peut être obtenu au moyen d'un système de ressorts, soit en spirale RR', soit en simples lames. Ces ressorts peuvent être remplacés par des contrepoids.

Le courant peut être produit par une ou plusieurs machines électriques ou sources quelconques d'électricité.

Si le **four est oxhydrique**, l'oxygène et l'hydrogène sont envoyés à l'intérieur du four par une ou plusieurs paires de tubes qui amènent les gaz de réservoirs quelconques dans les proportions convenables pour obtenir le maximum de chaleur.

Quel que soit le nombre de paires de charbons électriques ou de tubes à gaz les unes et les autres doivent être disposés symétriquement par rapport au centre de l'appareil, pour assurer l'échauffement régulier et rapide de la substance sur laquelle on opère.

Il serait difficile de décrire une invention avec plus de soins et plus de soucis du détail que ne le fait *Louis Clerc*.

Aussi ce four tel qu'il a été présenté par son auteur est-il devenu rapidement *classique* ; on en pourrait citer de nombreux dérivés qui ne diffèrent de l'original que par des détails infimes lorsqu'ils n'en sont pas une reproduction absolue. Il est universellement appliqué aujourd'hui au laboratoire, dans l'étude de la *chimie des hautes températures.*

En résumé, ce Four permet d'utiliser dans les meilleures conditions *d'isolement,* la propriété caractéristique du courant électrique qui est de pouvoir *accumuler dans un espace très restreint une très grande somme d'énergie*; ce qui permet d'atteindre les températures les plus élevées. *Louis Clerc* a en outre prévu des dispositions d'électrodes les plus variées et a obtenu la fusion des matières les plus réfractaires, en particulier de la chaux qui coulait comme de l'eau.

Fours à résistance Borchers. — En 1880, Borchers commença ses recherches en électro-métallurgie, en se servant d'une petite dynamo de 5 à 6 chevaux.

Il démontra, dès cette époque, que *tous les oxydes considérés jusqu'alors comme irréductibles par le carbone, pouvaient être réduits par cet élément, aux hautes températures produites électriquement, mais que les métaux résultant de cette réduction ne se présentaient qu'à un état plus ou moins carburé.*

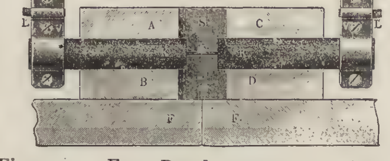


Fig. 29. — Four Borchers. 1er type (1880).

Un des premiers oxydes qu'il expérimenta fut la chaux, et il observa que dans le résidu charbonneux résultant de cette expérience se trouvait du carbure de calcium.

La figure 29 représente le four à résistance qu'il employa en 1880 pour cette expérience.

Four Menges (1886). — Breveté en Allemagne. Ce four rappelle une grande lampe à arc, dont l'électrode inférieure fixe serait adaptée au fond d'un creuset, conducteur de l'électricité (*fig.* 30).

L'électrode supérieure passe à travers le couvert du creuset, et se trouve maintenue mécaniquement à une distance convenable de la première.

Tout l'appareil peut être suspendu dans un vase complètement clos où l'on peut opérer la fusion sous pression.

Le Four Menges était destiné à *la fusion* et *à la réduction des minerais.*

Fig. 30.
Four Menges (1886).
Fusion et réduction des minerais.

Four Kleiner-Fierzt (1886).— Ce four présente la même disposition générale que le four Menges ; il était destiné plus particulièrement à la fusion et à la réduction de la cryolithe ; Al^2F^6, 6 NaF.

Les électrodes plongeaient dans un réservoir muni intérieurement d'un revêtement de bauxite et d'argile, et rempli de cryolithe (*fig.* 31).

Elles étaient mobiles, mais tandis que l'électrode inférieure ne se mouvait qu'à la main, la position de l'électrode supérieure était réglée automatiquement par un levier et un solénoïde.

Les mouvements du levier étaient limités et enrayés par un piston adapté au sommet de l'appareil et plongeant dans un liquide.

Le four Kleiner-Fierzt n'a reçu aucune application ; et alors même qu'on pourrait l'appliquer à la réduction du fluorure d'aluminium il serait d'un rendement peu économique.

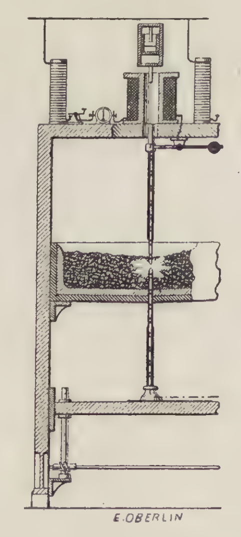


Fig. 31.
Four Kleiner-Fierzt.
Fusion et réduction de la cryolithe (1886).

Four Rogerson Statter et Stevenson. — Imaginé en 1886, ce four est basé sur un principe très particulier : l'application des attractions et des répulsions magnétiques ; de façon à régler le cheminement de l'arc voltaïque, lorsque ce dernier est employé comme agent calorifique. L'attraction ou la répulsion sont produites au moyen d'un aimant, d'un électro-aimant et d'un solénoïde (*fig.* 32).

Les épanouissements sont mobiles de façon à permettre de faire varier l'entrefer.

Four Gérard-Lecuyer. — (1886) Proposé pour la préparation de l'aluminium. L'arc jaillit entre deux électrodes faciles à remplacer et formées de crayons composés d'un aggloméré de 50 parties d'alumine calcinée, 80 de poudre de charbon, et, pour l'opération du début, 100 parties de poussière de cuivre agglutinée par l'addition d'un peu de résine ou de goudron (*fig.* 33).

Un train de vis sans fin, permet de faire avancer les électrodes à mesure qu'elles s'usent.

L'alumine qui est une des parties constituantes des électrodes, est réduite, à la chaleur de l'arc par l'action combinée du charbon et du cuivre ; il se forme du bronze d'aluminium qui tombe sur la sole d'un four à réverbère, garnie d'un peu de chaux, et chauffée en partie par la combustion de l'oxyde de carbone amené de l'arc par le canal G.

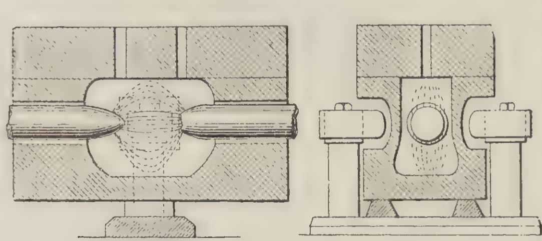


Fig. 32. — Four Rogerson Statter et Stevenson. Réglage magnétique de l'arc voltaïque.

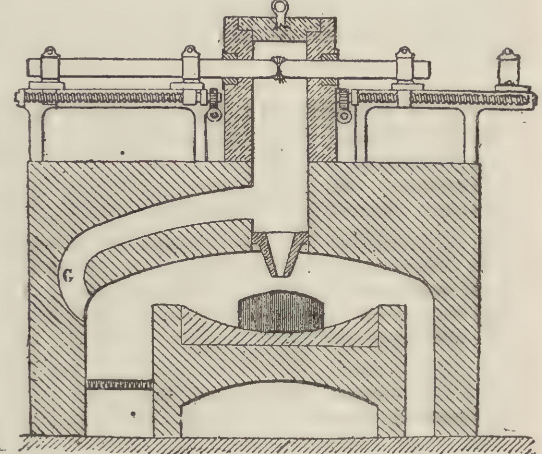


Fig. 33 — Four Gérard-Lecuyer. Réduction des minerais (1889).

On obtiendrait, d'après l'auteur, une masse métallique contenant 20 % environ d'aluminium.

Cette masse est pulvérisée, et employée au lieu de cuivre dans la préparation des nouvelles électrodes.

On arriverait ainsi, après plusieurs opérations et incorporations dans le mélange à traiter d'un métal de plus en plus riche en aluminium, à obtenir de l'aluminium pur.

Nous ne pensons pas qu'avec un tel appareil on puisse réellement produire un métal pur ; peut-être pourrait-on obtenir un alliage plus ou moins riche en aluminium, mais alors dans de très mauvaises conditions de rendement.

Four G. Farmer. — Cet appareil imaginé en 1886, était destiné à la préparation de l'aluminium pur au moyen de l'arc voltaïque.

Fig. 34. — Four G. Farmer. Réduction des minerais (1886)

Les électrodes en charbon (*fig.* 34), avaient de 10 à 15 millimètres de diamètre ; ils étaient formés d'une pâte composée par moitié charbon et de corindon ou d'émeri ; le tout est agglutiné avec du sucre ou des résidus de pétrole.

Un solénoïde K, en dérivation sur le circuit principal maintient l'arc au centre du creuset.

En effet, l'armature I du solénoïde s'abaisse en *i*, malgré le ressort K, dès que la résistance de l'arc augmente, et met ainsi en jeu dans le circuit de la pile *j*, la dynamo H.

On peut employer indistinctement des courants alternatifs ou continus.

En réalité on ne peut pas produire ainsi de l'aluminium pur ; la réduction de l'alumine réalisée dans ces conditions ne donnerait qu'un carbure d'aluminium.

On peut disposer des creusets AA, en série avec le premier, et en dérivation avec des coupe-circuit L, qui permettent de les isoler de l'ensemble de l'appareillage.

Four Ziani de Ferranti. — Cet appareil est le premier exemple des fours à induction, sans électrodes. Il a été breveté en Angleterre le 15 janvier 1885. Une armature de transformateur à trois piliers, en métal divisé en lames minces, supporte deux enroulements. L'un primaire, recevant le courant, l'autre secondaire, formé par un métal fondu, contenu dans une auge en matière isolante et réfractaire. Cette auge forme une spire unique secondaire en court circuit dans laquelle toute l'énergie induite se transforme en chaleur.

BIBLIOGRAPHIE (1)

PREMIÈRE PÉRIODE

Fours de Laboratoire (1808-1886)

FOURS D'ORIGINE

Humphry Davy. — Arc voltaïque ; Philosophical Transactions, 1813. Four-Cathode ; Philosophical Transactions (1807-1810).

Pépys. — Four à résistance de la sixième classe ; cémentation du Fer. Philosophical Transactions, t. CV, Londres, 1815, p. 370.

Napier. — Four-Cathode, traitement des minerais de cuivre ; B. A., 10362, 1844 ; 684, 1845. *Houston*, Franklin Institute, Journal) t. CXXV, 1889, p. 376.

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE DE L'ALUMINIUM

Humphry Davy. — Electrolyse de l'alumine. Philosophical Transactions, 1808.

Mouckton. — Four mixte, à résistance solide au début, liquide dans le cours de l'opération. B. A., 264 (1862).

Bunsen. — Electrolyse des sels fondus. Densité de courant. Conditions de la masse relative des éléments constituants l'électrolyte. Poggendorff's Annalen, t. XCII, 1854. — T. XCL, 1854, p. 612.

Deville (Henry Sainte-Claire). — Electrodes en charbon et alumine. Annales de chimie et de physique, t. XLIII, 1854, p. 27. « De l'Aluminium », Paris (1859), p. 95.

Le Chatelier. — Electrodes en charbon et alumine. B. A. 1214 (1861).

Gaudin. — Cryolithe et chlorure de sodium. *Moniteur Scientifique*, t. XII, p. 62, d'après *Richards*, Aluminium, 2e édition, Londres 1890.

Kagenbusch. — Argile fondue, flux et zinc. B. A. 4811 (1872).

Berthaut. — Semblable au procédé Deville. B. A. 48011 (1879).

Paget Higgs. — (N. Y.), B. E. U. 244234 (1881).

Lontin. — Tr. d'Electr. Minet, p. 340, B. F. (1882).

Grætzel. — Chlorures et fluorures fondus ; Creuset-cathode ; gaz réducteur, B. G. 26962 (1883).

Boguski-Zdziarski. — Semblable au procédé Grætzel (1884).

Farmer. — Creuset-cathode sans couvercle (1885).

Grousilliers. — Vase clos sous pression, B. G. 34407 (1885).

Grabau. — Four spécial, B. G. 45012 (1886).

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE DU MAGNÉSIUM

Bunsen. — Chlorure de magnésium fondu. Liebig's Annalen der Chemie, t. LXXXII, 1852, p. 137.

Mathiessen. — Sel double de magnésium et de potassium. Journal of the chemical Society, t. VIII, p. 107.

Liebig. — Application du procédé Bunsen (1852-1854). Traité d'Electro-métallurgie, par Borchers. Ed. Française, 1896, p. 19. Ed. allemande 1904.

Berthaut. — Chlorure de magnesium. Electrodes en charbon et magnésie, B. A. 4087, 1879.

Gorup-Besanez. — Chlorure double de magnésium et de potassium. Lehrbuch der anorganischen Chemie, 4e édition, p. 517, Braunschweig, 1861.

Fischer (F.). — Premier appareil. Dingler's polytechnisches Journal, t. CCXLVI, 1882, p. 28. Deuxième appareil. Wagner-Fischer's, Jahresbericht der chemischen Technologie, 1884, p. 1 337.

(1) Abréviations. B. A. Brevet Anglais ; B. E. U. Brevets aux Etats-Unis ; B. G. Brevet Allemand ; B. F. Brevet Français.

Handbuch der chemischen Technologie, 14e édition, Leipzig, 1893, p. 344.

Grætzel. — Fluorures et chlorures doubles. Creuset-cathode, gaz réducteur. B. G, 26962 (1883).

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE DU LITHIUM

Bunsen et Matthiessen. — Chlorures fondus. Liebig's annalen der Chemie, t. XCLV, p. 107, 1855.

Troost. — Creuset en fonte. Comptes rendus, t. XLIII, 1856, p. 921. Annales de chimie et de physique, t. LI, 1856, p. 112.

Hiller. — Gaz réducteur. Lehrbuch der Chemie, Leipzig (1863).

Grabau. — Four spécial. B. G, 41494 (1887).

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE DU SODIUM

Humphry Davy. — Electrolyse des hydrates alcalins. Philosophical Transactions (1807-1810).

Watt. — Chlorure de sodium. B. A. 13755 (1851).

Jablochkoff. — Chlorure de sodium. Dingler's Polytechnisches Journal, t. CCLI, 1884, p. 422.

Hœpfner. — Appareillage. B. A. 30414 (1884).

Rogers. — Préparation en grand. B. E. U. 296357, 1884.

Omholt. — Préparation en grand. B. G. 34727, 1885.

Fischer (F.). — Wagner, Fischer's Jahresbericht, 1886, p. 222.

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE DU POTASSIUM

Humphry Davy. — Electrolyse des hydrates alcalins, Ph. Fr. (1807-1810).

Matthiessen. — Chlorure de potassium et de calcium. Liebig's annalen der Chemie, t. XCIII, 1855, p. 277.

Linnemann. — Cyanure de potassium fondu. Journal für prakstische Chemie, t. LXXIII, 1848, p. 425.

CALCIUM, STRONTIUM, BARYUM

Humphry Davy. — Electrolyse des hydroxydes alcalino-terreux, Ph. Tr. (1807-1810).

Bunsen et Matthiessen. — Electrolyse des chlorures alcalino-terreux.

Matthiessen. Liebig's Annalen der Chemie, t. XCIII, 1855, p. 277.

Bunsen. Densité de courant. Poggendorff's Annalen, t. XCI, p. 1854, p. 619.

Matthiessen.— Strontium. Liebig-Kopp's Jahresbericht, 1855, p. 323 ; Quarterly Journal of the chemical society, Londres, t. VIII, p. 107. Chimie de Gmelin-Kraut; Handbuch der organischen Chemie, t. II, p. 255. Heidelberg, 1886.

Feldmann (A.). — Strontium. B. G. 50370. Traité d'Electro-métallurgie par Borchers, p. 90.

FOURS DE DIVERSES CLASSES

Despretz. — Fours à arc et à résistance. Comptes rendus, t. XXIX, 1849.

Pichon. — Four à arc. Fusion des minerais (1853) d'après Andreoli, Industries 1893.

Johnson. — Fours à Arc. Fusion des minerais (1853), B. A. 700 (1859). — Brevet Cowles E. P. 4004, 1887.

Siemens. — Fours à Arc et Fours Cathodes. Fusion des métaux, B. A. 2110, 1879. B. A. 1878.

Huntington. — Collaborateur de Siemens, dans les recherches sur la Fusion des Métaux. « Traité d'Electro-Métallurgie », par Minet, p. 275.

Clerc (Louis). — Four à Arc ; Chaleur concentrée ; Electrodes horizontales perpendiculaires ou obliques. Fusion de la chaux. Lampe soleil. B. F, (1880). Four Electrique; Brevet Belge n° 44397, 9 juillet 1881.

Borchers. — Four à résistance (classe 3). Réduction des oxydes dits avant irréductibles (1880). Production d'un carbure de calcium. Traité d'Electro-métallurgie par Borchers : 1re édition Française, 1896 ; 2e édition Allemande, 1904.

Menges. — Four à Arc. B. G. 40354 (1886).

Kleiner-Fiertz. — Four à Arc. B. G. 42022 (1886).

Gérard Lecuyer. — Four à Arc. B. G. 44511 (1886).

Rogertson Statter et Stevenson. — Four avec induction électro-magnétique pour diriger l'arc. F. P. 183987 (1886).

Farmer (G.). — Four à Arc. Traité d'Electro-métallurgie par Minet, p. 336.

Ziani de Ferranti. — Four à induction (type transformateur) sans électrodes. B. A., 15 janvier 1885.

(*A Suivre*).

SUR LA CONSTITUTION DES NITROSODÉRIVÉS PHÉNOLIQUES ET LA CONCEPTION DES POSITIONS ORTHO, MÉTA OU PARA QU'ON PEUT DÉDUIRE DE L'ÉTUDE DE CES COMPOSÉS.

Par **M. Raymond Vidal.**

Les phénols nitrosés suivant les divers auteurs répondent à l'une ou l'autre des deux constitutions ci-dessous.

Az = O | OH — Nitrosophénol.

AzOH | O — Quinonoxime.

Mais quelle que soit l'opinion adoptée à leur sujet, celle-ci ne paraît jamais pleinement justifiée par les caractères du produit auquel elle s'applique. Ceci s'explique par le fait que l'on doit considérer les phénols nitrosés non comme répondant à une constitution unique et invariable, mais bien comme des produits généralement transposables en dérivés tautomériques ou plus spécialement comme des quinonoximes modifiables en nitrosophénols et réciproquement.

En effet, l'acide nitreux réagissant sur le phénol détermine la formation d'un composé cristallisé en écailles jaune rougeâtre, qui dissous dans les alcalis et précipité de sa solution par les acides est transformé en une poudre cristalline blanchâtre. Le produit en écailles jaune rougeâtre qui, à l'état libre, par traitement réducteur direct, par le fer seul ou par le fer et un acide, donne à côté d'un peu de p-amidophénol une forte proportion d'un composé amorphe brun foncé, insoluble dans l'eau et les acides, après avoir passé par une combinaison alcaline se transforme par réduction intégralement en paramidophénol, notamment avec le sulfure de sodium.

Ces faits s'expliquent ainsi : il résulte, de l'action directe de l'acide nitreux sur le phénol, une quinonoxime qui, à l'état de combinaison saline avec un hydrate ou un oxyde métallique, se transpose en nitrosophénate et peut alors être réduit intégralement en paramidophénol, tandis que la quinonoxime elle-même, en présence de réducteurs tels que le fer, ou le fer et l'acide ne subissant pas de modification interne dans ses liaisons, se réduit en quinonimide instable qui donne lieu immédiatement, par ses facultés de condensation, au produit brun foncé amorphe insoluble.

AzOH | O — Quinonoxime. Résultat direct de la nitrosation du phénol.

Az = O | OR′ — Nitrosophénate. Résultant de la combinaison de la quinone oxime avec un hydrate métallique par transposition moléculaire.

Az = O | OH — Nitrosophénol. Mis en liberté par traitement acide d'un nitrosophénate.

(Az = O | OH) + 4 H^2 → (AzH^2 | OH) + H^2O

(AzOH | O) + 2 H = (AzH | O) + H^2O

Amidophénol. Résultant de la réduction du nitrosophénol.

Quinonimide. Résultant de la réduction de la quinonoxime.

On peut cependant ajouter que le résultat de la précipitation par un acide de certains nitrosophénates métalliques est la quinonoxime, notamment dans le cas où le nitrosophénate de cuivre est traité par l'acide sulfurique. Mais cette particularité ne peut ici être prise en considération si l'on tient compte de l'action oxydante du sulfate de cuivre formé qui régénère la quinonoxime.

Ces faits, qui démontrent bien l'existence de deux états tautométriques pour les nitrosodérivés phénoliques, sont en outre confirmés et précisés par le rôle spécial que joue CH^3 dans les homologues supérieurs du phénol, les crésols. Ce rôle y est d'ailleurs si important qu'il fournit même le moyen de définir la nature exacte des positions ortho, méta ou para dans les dérivés substitués de la benzine.

En effet, on doit constater que CH^3 qui, en qualité de reste hydrocarboné, modifie le squelette aromatique, se distingue essentiellement des autres substitutions en influant dans un sens spécial sur les liaisons internes du noyau benzénique dans les cas où son influence est à même de se manifester. C'est ainsi que les résultats directs de la nitrosation de l'orthocrésol et du métacrésol sont différents, le premier est un nitrosophénol, le second une quinonoxime. Dans le premier cas CH^3 se rattache à un carbone qui échange avec son voisin en para une double soudure modifiable en soudure simple par transposition quinonique, tandis que dans le second cas CH^3 est fixé sur un carbone, qui n'échange avec son voisin en para qu'une soudure qui, en cas de transposition moléculaire, ne sera pas modifiée.

On peut, par suite, déduire à l'encontre des idées reçues : 1° que les positions ne doivent pas être classées d'après l'éloignement entre carbones comportant les substitutions ; 2° que ces positions ne sont pas indifféremment la position ortho 1,2 ou 1,6, la position méta 1,3 ou 1,5, mais la position ortho 1,2 caractérisée par une double soudure avec le para carbone 1 voisin, et la position méta 1,5 caractérisée par une simple soudure avec le carbone 4 voisin.

Cette conception est justifiée par le fait que les dérivés nitrosés du phénol et du métacrésol sont des quinonoximes, tandis que celui de l'orthocrésol est un nitrosophénol proprement dit, résultat caractéristique de la présence de CH^3 dans l'orthocrésol dans la position 2, où il immobilise la double soudure échangée entre les carbones voisins 1 et 2, et empêche ainsi cette transposition interne quinonique observée dans la nitrosation du phénol et du métacrésol.

OH
6 2 CH^3
5 3
4

Orthocrésol.
Liaison double entre le carbone des positions para 1 et son voisin 2 portant la substitution (CH^3), liaison qui, dans la transposition quinonique devient simple.

O
6 2 CH^3
5 3
4

Modification quinonique de l'orthocrésol qui n'est pas obtenue par nitrosation directe.

OH
6 2
CH^3 5 3
4

Métacrésol.
Liaison simple entre le carbone 4 des parapositions et de son voisin 5. Cette liaison simple ne se modifie pas dans la transposition quinonique.

O
6 2
CH^3 5 3
4

Modification quinonique du métacrésol par nitrosation directe.

En effet, quand l'acide nitreux avec le métacrésol comme avec le phénol détermine directement la quinoneoxime en écailles jaune rougeâtre, transposables par solution alcaline en nitrosophénate et non réductible directement par le fer en paramidophénol, il résulte de la nitrosation directe de l'orthocrésol un produit pulvérulent cristallin blanchâtre, de forme nitrosophénique, réductible directement en dérivé paramidé.

D'ailleurs, si on envisage à un autre point de vue la nitrosation de l'ortho et du métacrésol, on peut déduire que si ces deux phénols étaient l'un 1,2 et l'autre 1,3, en raison du schéma ci-dessous, leurs dérivés nitrosés devraient avoir des propriétés très voisines, ce qui n'est pas.

OH — CH^3 — AzO   OH — CH^3 — AzO

Par conséquent, cette différence dans la nitrosation implique une différence tout autre dans la position des substitutions, c'est-à-dire que le métacrésol, dont le dérivé nitrosé ne peut justifier la position 1,3, doit répondre à la position 1,5.

On comprendra toute l'importance des faits que je signale qui sont de nature à modifier la conception du noyau aromatique, et à préciser la qualité des fonctions en ortho et en méta qui ne peuvent plus désormais être envisagées que par la place qu'elles occupent d'un côté ou de l'autre d'un axe divisant suivant 1,4 l'hexagone de Kekulé qui présente ainsi d'un côté deux liaisons doubles séparées par une liaison simple (positions ortho), de l'autre deux liaisons simples séparées par une liaison double (positions méta).

1, 2, 3, 4, 5, 6 — positions méta (6, 5) — positions ortho (2, 3)

Forme asymétrique.

1, 2, 3, 4, 5, 6

Forme symétrique ou quinonisée.

Les positions ortho ou méta peuvent encore se caractériser, comme déjà dit, par la différence d'une double ou d'une simple soudure avec le carbone para voisin.

Cette conception est confirmée par le fait qu'elle ne comporte, d'accord avec l'expérience, que trois ordres de bisubstitués du benzène, alors que l'hypothèse de Kekulé, basée sur les distances existant entre les carbones porteurs de substitution, en impliquerait cinq, suivant le tableau ci-dessous, où les liaisons simples sont figurées par — et les liaisons doubles par =.

Ortho	1 = 2 1 — 6	1 = — 3 1 — = 5	méta

1 $\frac{= - =}{- = -}$ 4 para

SUR LES ANALYSES DES MINERAIS DE FER ET DES SCORIES

Par **M. R. Namias.**

Parmi les analyses les plus importantes et les moins faciles dans l'industrie du fer, il y a celle des minerais de fer et de scories. Dès l'année 1892, j'ai publié dans le journal de l'*Industrie de Milan* un article où je rappelais l'attention sur les inconvénients présentés par la méthode en général suivie dans ces essais.

La méthode généralement suivie consiste à désagréger le minerai ou la scorie par fusion avec du carbonate sodium-potassium, séparer la silice par évaporation à sec de la masse avec eau et acide chlorhydrique, précipiter l'oxyde de fer et l'alumine avec acétate de sodium ou d'ammonium, et après le manganèse avec le sulfure d'ammonium, enfin la chaux et la magnésie par la méthode usuelle. Le plus grand inconvénient de cette méthode consiste dans la difficulté présentée par la précipitation de l'oxyde de fer et l'alumine avec l'acétate alcalin.

Non seulement il n'est pas facile d'obtenir la complète précipitation, mais encore il est très difficile d'obtenir le lavage successif du précipité ; dans cette opération il arrive que des précipités

basiques se transforment en acétates neutres et oxydes-hydratés de fer et d'alumine ; du fer et de l'alumine passent dans le filtre. En outre, la méthode est très longue à cause de la lenteur du lavage des acétates basiques, et pour la nécessité de transformer le sulfure de manganèse en oxyde salin (Mn^3O^4), forme dans laquelle il doit être pesé.

La méthode que j'indiquais en 1892 consiste à précipiter ensemble oxyde de fer, alumine et bioxyde de manganèse avec de l'ammoniaque et du brome.

Après calcination du précipité on a le poids global de Fe^2O^3, Al^2O^3 et Mn^3O^4. On dissout ce précipité avec de l'acide chlorhydrique à l'ébullition, et dans une partie on dose le fer volumétriquement ; dans une autre, le manganèse par la méthode volumétrique de Volhardt. Après avoir expérimenté pendant longtemps cette méthode, je me suis convaincu qu'elle a aussi des inconvénients. Avant tout la précipitation complète du manganèse sous la forme d'hydrate de bioyxde avec l'ammoniaque et le brome, quoique assez conseillée, est loin d'être facile, parce que le brome en présence d'ammoniaque est un oxydant d'une efficacité très petite et parce que le brome se transforme, au moment même qu'il est ajouté, en acide bromhydrique avec dégagement d'azote.

Il faut donc ajouter plusieurs fois du brome et de l'ammoniaque ; en outre du trouble procuré par l'usage du brome, on n'est jamais sûr d'avoir précipité tout le manganèse qui se trouve encore fréquemment dans le filtrat. En étudiant des nouveaux oxydants qui remplacent avec profit le brome, je me suis arrêté avant tout au persulfate d'ammonium que je conseillais pour cet usage dès 1899.

Cependant le persulfate d'ammonium, en présence d'ammoniaque, n'est pas un oxydant énergique à l'ébullition, car plusieurs fois j'ai retrouvé du manganèse dans le filtrat. En outre, l'usage de cette substance dans des minerais ou scories riches de chaux peut produire un précipité de sulfate de calcium qui reste avec les oxydes de fer, alumine et manganèse. Récemment, j'ai expérimenté comme oxydant dans ce cas l'eau oxygénée, et j'ai obtenu des résultats très satisfaisants. En l'ajoutant en fort excès dans la liqueur contenant l'ammoniaque, elle produit la précipitation complète du manganèse comme hydrate de MnO^2. En prolongeant le chauffage l'excès d'eau oxygénée se décompose complètement.

Abstraction faite de la substance oxydante, la méthode est la même que celle que j'ai décrite en 1892 et que je viens d'indiquer. Il y a toutefois encore dans cette méthode une petite cause d'erreur (sur laquelle j'ai appelé l'attention autrefois) et qui provient du fait que l'oxyde de manganèse calciné, pour lequel on donne la formule Mn^3O^4, n'a jamais exactement cette composition. Lorsque donc après le dosage volumétrique nous calculons le manganèse comme Mn^3O^4 et que par différence nous calculons le poids d'alumine, nous faisons une erreur variable mais en général en moins dans le poids d'alumine. On peut remédier à cette erreur en dosant l'oxygène actif (c'est-à-dire l'oxygène contenu en plus de MnO) ; cela peut se faire en recueillant dans une solution d'iodure de potassium le chlore qui se dégage par traitement du précipité avec l'acide chlorhydrique ; ce traitement, on doit du reste le faire pour le dosage du fer et du manganèse. D'après la quantité d'iode séparé on déduit le poids d'oxygène actif, et par conséquent on peut établir ensuite avec précision la composition de l'oxyde de manganèse.

A présent j'ai adopté pour l'analyse des minerais de fer et de scories une méthode plus commode et facile. Le liquide qui provient de la séparation de la silice (2 grammes de substance) est partagé en deux parties égales. Dans une partie on précipite le fer, l'aluminium et le manganèse avec addition d'ammoniaque et sulfure d'ammonium. On porte à un volume déterminé et on en filtre une moitié dans laquelle on dose la chaux et la magnésie à la manière usuelle. Dans l'autre moitié de liquide, on ajoute de l'oxyde de zinc en excès et on fait bouillir ; cela produit la complète précipitation de l'oxyde de fer et d'aluminium, tandis que le manganèse reste en dissolution. A ce propos je dirai qu'ayant expérimenté pour la séparation de l'oxyde de fer et d'aluminium le carbonate de baryum (qui est conseillé aussi par Frésénius), j'ai constaté qu'en présence d'une forte quantité de manganèse, il se précipite avec les oxydes de fer et aluminium une quantité de manganèse qui n'est pas indifférente. Au contraire, l'oxyde de zinc ne précipite pas même des traces de manganèse et la séparation est par conséquent parfaite. Les précipités des oxydes avec l'excès d'oxyde de zinc est dissous dans beaucoup d'acide chlorhydrique et on précipite de nouveau avec l'ammoniaque le fer et l'aluminium. En présence de forte quantité de chlorure d'ammonium et de forts excès d'ammoniaque, le zinc reste en général dissous. Toutefois, par précaution, il est préférable de dissoudre le précipité et répéter la précipitation avec ammoniaque. On calcine le précipité, on pèse, on dissout dans l'acide chlorhydrique à chaud (ce qui est facile surtout si on porphyrise d'abord le précipité) en tenant compte des pertes éventuelles et on dose le fer mieux par voie iodométrique, en suivant la méthode décrite dans un article que j'ai publié dans le *Moniteur* 1904. Le manganèse vient, dosé par voie volumétrique avec le permanganate de potassium, dans une partie du liquide filtré après la précipitation de l'oxyde de fer et d'aluminium. Je crois que cette méthode pourra, par l'oxyde de zinc, être adoptée avantageusement dans les usines métallurgiques.

GAZ. — ÉCLAIRAGE

Dosage et séparation des combinaisons cyanogénées et de leurs impuretés

Par M. W'. Feld (1).

On sait que toutes les méthodes proposées jusqu'à présent pour le dosage des combinaisons ferrocyanogénées ne donnent des résultats tant soit peu satisfaisants que lorsqu'on a affaire à des sels purs. Pour peu qu'il s'agisse de matières contenant, en même temps que le cyanogène, une grande quantité d'impuretés, telles, par exemple, les matières épurantes épuisées, etc., on obtient des chiffres très peu concordants. Dans ces derniers temps, cette question a été de nouveau mise à l'ordre du jour par Bernstein et Schiff (*Chem. Ztg.*, **1902**, p. 227), et par Lührig (*Ibid.*, **1902**, 1039).

Ces auteurs, cependant, n'ont nullement amélioré les procédés de dosage en vigueur ; ils ont prouvé à nouveau combien une amélioration est nécessaire.

Un grand nombre d'essais très approfondis, faits sur des matières épurantes épuisées, ont montré que la teneur en bleu de Prusse, déterminée par l'un ou l'autre des procédés en vigueur et s'élevant à 7 à 10 %, est, en réalité, supérieure de 1-2 unités pour cent, lorsqu'on dose le cyanogène réellement combiné au fer. Prenons, par exemple, le cas dans lequel on a trouvé, par le procédé de Knublauch, 6 % de bleu de Prusse, tandis que la marchandise contenait, en réalité, une quantité de cyanogène combiné au fer correspondant à 7,65 % de bleu. Comme la vente a été faite en se basant sur la teneur en bleu de Prusse, déterminé par le procédé de Knublauch, l'usine à gaz vendeuse a subi un dommage de 27,5 %.

Des faits, comme celui qui vient d'être cité, ne sont pas isolés, et on peut hardiment dire que la teneur en cyanogène du cyanogène brut des usines à gaz est, en moyenne, de 10-15 % supérieure à celle que renseignent les méthodes usuelles.

Cet état de choses m'a engagé à examiner de plus près la question du dosage du cyanogène, et dans les pages qui vont suivre, je me propose de décrire un nouveau procédé analytique pour le dosage du ferrocyanogène.

Mais avant de décrire la méthode proprement dite et ses applications aux matières premières employées par les usines à gaz et aux produits finis qui en dérivent, qu'il me soit permis de rappeler la nature de ces matières premières, que, dans la suite, j'appellerai brièvement « cyanogène brut ».

Le cyanogène brut des usines à gaz provient d'un mélange gazeux renfermant de l'oxygène, de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique, à côté de quantités relativement considérables d'hydrogène sulfuré et d'acide carbonique comme impuretés. Ce gaz contient par mètre cube :

Hydrogène sulfuré	20 grammes
Acide carbonique	20 »
Oxygène	2 »
Ammoniaque	3 »
Acide cyanhydrique	2 »

Pour préparer l'acide cyanhydrique, on emploie soit, dans l'épuration par voie sèche, l'oxyde ferrique humide, seul ou en mélange avec le carbonate de sodium, la chaux, etc., soit, dans le lavage par voie humide, un mélange d'hydrate ferrique ou d'hydrate ferreux et de carbonate de sodium, de chaux, d'ammoniaque, etc.

Bien que, dans le premier cas, l'ammoniaque doive être complètement éliminée, avant l'entrée du gaz dans l'épurateur, néanmoins le gaz traversant l'épurateur contient encore de l'ammoniaque. Il s'en suit que, pendant l'absorption de l'acide cyanhydrique, dans l'épurateur, par les composés de fer solides, il y a toujours une certaine quantité d'ammoniaque en présence, c'est-à-dire une certaine quantité d'un réactif alcalin. En présence de ce fait et vu la grande quantité d'hydrogène sulfuré que renferment les gaz, l'analyse du cyanogène brut ne comporte pas seulement la détermination des combinaisons cyanogénées, mais encore toute une série de combinaisons sulfurées. La présence de ces dernières peut déterminer des pertes en cyanogène assez considérables, par suite de la formation de sulfocyanogène. Il y a donc lieu de considérer les combinaisons suivantes au point de vue de l'analyse du cyanogène brut.

Combinaisons cyanogénées	Combinaisons sulfurées
Cyanures alcalins	Sulfures alcalins
Combinaisons ferrocyanogénées solubles	Sulfocyanures alcalins
» » insolubles	Hyposulfites
	Soufre libre

Dans cette liste, les combinaisons sulfocyanogénées sont comprises parmi les combinaisons sulfurées, ce qui semble justifié, vu que, dans le cyanogène brut, elles ne sont pas considérées comme combinai-

(1) *Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, vol. XLVI, p. 561, 603, 629, 642, 660.

sons cyanogénées. Il ne sera pas question ici du dosage du soufre libre, dosage supposé suffisamment connu.

En ce qui concerne le dosage de l'eau dans les matières épurantes épuisées, il est nécessaire d'appeler l'attention sur une faute que l'on commet presque toujours.

Pour doser l'humidité de l'air, on dessèche, d'après Knublauch, pendant 5-6 heures, à 50-60°, et pour doser l'eau totale, on dessèche à 110°, jusqu'à constance de poids. Les deux méthodes sont erronées. Toutes les vieilles matières épurantes perdent, à 50-60°, du cyanure d'ammonium, et, d'autre part, il est impossible de doser l'eau totale par dessiccation à 110°. Les principales combinaisons contenues dans la matière épurante ne perdent pas complètement leur eau d'hydratation à 110°. La matière épurante renferme de l'hydrate ferroso-ferrique et du bleu de Prusse, à côté de 40-50 °/$_0$ de soufre environ. Mais le bleu de Prusse contient, pour 1 molécule $Fe^7(CAz)^{18}$, 11 molécules = environ 20 °/$_0$ d'eau, dont une faible partie seulement part à une température au-dessous de 180°. En chauffant plus fortement, le bleu de Prusse se décompose, avec dégagement d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque. (Partiellement, les ferrocyanures alcalins également se décomposent déjà à 110°, surtout en présence de certaines impuretés et au contact de l'air ; il y a formation de bleu de Prusse et mise en liberté d'acide cyanhydrique.) L'hydrate ferroso-ferrique aussi ne peut être desséché, jusqu'à constance de poids, au-dessous de 180°. Si donc on veut faire une détermination de l'eau totale dans la matière épurante épuisée, on doit calciner la substance en présence de chromate de plomb, recueillir l'eau mise en liberté et la peser comme telle. Mais, même alors le dosage de l'eau n'est pas exact, parce que l'hydrogène de la substance organique, qui ne manque jamais dans la matière épurante, sera évalué comme eau. Il est, dès lors, impossible de rapporter l'analyse complète sur substance desséchée. On rapporte l'analyse, suivant Pfeiffer (Lunge-Böckmann, vol. II, p. 663), sur substance desséchée à l'air, sans chauffer, ou bien, ce qui vaut mieux, on conserve les échantillons à analyser dans des récipients en verre bien fermés et on rapporte l'analyse sur substance telle quelle.

Cette dernière manière de faire ne présente aucune difficulté, lorsqu'on procède avec quelque soin.

Dans le dosage du soufre par extraction avec le sulfure de carbone, on peut impunément dessécher à 50-60°, d'après Knublauch, la substance pesée, attendu que c'est le soufre extrait qui est pesé.

Il ne sera pas question ici du dosage de l'ammoniaque soluble ni de celui de l'ammoniaque insoluble, dosages amplement connus. Mais il sera permis d'attirer l'attention sur un tour de main auquel on peut avantageusement avoir recours, chaque fois qu'il s'agira de déterminer les constituants solubles du cyanogène brut, notamment l'ammoniaque soluble.

Le traitement à l'eau froide fait qu'on obtient souvent des solutions très difficiles à filtrer, et fréquemment, le chauffage rend la filtration plus difficile encore. En outre, le chauffage est désavantageux, en ce sens que le rapport entre les constituants solubles et les constituants insolubles est modifié, soit dans un sens, soit dans d'autre, suivant les conditions. Mais en ajoutant à l'eau d'extraction quelques centimètres cubes d'une solution saline, le plus favorablement de solutions salines dont les hydrates possèdent des propriétés faiblement basiques, tel que le chlorure de magnésium, et en agitant fortement, on obtient des solutions filtrant bien et qui présentent le rapport réel entre les substances solubles et insolubles en présence. Mais, dans ce cas aussi, il ne faut pas chauffer, de peur de provoquer dans la composition de la masse des modifications profondes. Il sera encore question de ceci, lors de la description de l'analyse du cyanogène brut.

En ce qui concerne le dosage des combinaisons cyanogénées, à l'exclusion du sulfocyanogène, le principe de la méthode nouvelle est le suivant : Chasser, par distillation, le cyanogène de ses différentes combinaisons, isoler l'acide cyanhydrique mis en liberté, le recueillir dans la soude caustique et doser le cyanure alcalin formé, par titrage, avec une solution d'argent normale-décime.

Dans ce but, il est nécessaire tout d'abord que le cyanure de potassium libre seul soit décomposé, et point celui combiné au fer ; il est nécessaire qu'il n'y ait pas mise en liberté d'acide cyanhydrique provenant du ferrocyanogène ni d'hydrogène sulfuré, qui rendrait impossible le titrage avec la solution d'argent. Les mêmes précautions doivent être prises dans le dosage du ferrocyanogène.

Le procédé à décrire a donc pour but la mise en liberté de l'acide cyanhydrique provenant des différentes combinaisons cyanogénées, et, d'autre part, la fixation de cet acide.

Avant de décrire la méthode proprement dite, il est nécessaire de donner la description de l'appareil distillatoire employé, appareil qui sert au dosage des combinaisons ferrocyanogénées.

Cet appareil consiste essentiellement en un matras d'Erlenmeyer, de 600-700 centimètres cubes de capacité et destiné au liquide à distiller. Ce matras est muni d'un bouchon à deux trous, dont l'un laisse passer un petit entonnoir à robinet, divisé en centimètres cubes ; cet entonnoir sert à l'introduction des solutions salines ou des acides employés pour la distillation. Par le second trou, le matras est relié à un réfrigérant, qui aboutit à un second matras d'Erlenmeyer, de 600 centimètres cubes de capacité environ et contenant la lessive de soude. Le tube reliant le réfrigérant à ce second matras est un tube à boule et il affleure à peine le niveau du liquide contenu dans le second matras. Ce matras est suivi d'un tube en U, rempli de lessive de soude ou simplement d'eau, tube qui fait fonction d'un tube de sûreté, pour empêcher une perte d'acide cyanhydrique. Enfin, l'appareil se termine par deux flacons de 5-10 litres de capacité. L'un de ces flacons se trouve sur la table, l'autre par terre. Il est recommandable de placer l'appareil sous une bonne hotte de tirage.

On peut aussi employer l'appareil décrit par Mohr (*Titriermethode*, **1886**, p. 392), ou tout autre appareil similaire.

I. — Cyanures alcalins.

Le dosage du cyanogène libre, c'est-à-dire contenu dans la matière épurante sous forme de cyanure alcalin ou de cyanure d'ammonium, repose sur l'observation suivante : il existe toute une série de sels neutres capables de déplacer quantitativement l'acide cyanhydrique des solutions des cyanures alcalins,

alcalino-terreux et d'ammonium. Parmi ces solutions salines, il n'y a à considérer ici que les sels de magnésium et les sels de plomb.

(1) $$MgCl^2 + 2\,KCAz + 2\,H^2O = Mg(OH)^2 + 2\,KCl + 2\,HCAz$$

(2) $$Pb(AzO^3)^2 + 2\,KCAz + 2\,H^2O = Pb(OH)^2 + 2\,KAzO^3 + 2\,HCAz.$$

Lorsqu'on laisse couler une solution de cyanure alcalin de richesse connue dans une solution bouillante d'un sel de magnésium ou de plomb, tout le cyanogène du cyanure alcalin se dégage à l'état d'acide cyanhydrique. Dans le cas de chlorure de magnésium et lorsque le cyanure alcalin renferme du sulfure, il y a, en même temps, mise en liberté d'hydrogène sulfuré :

(3) $$MgCl^2 + K^2S + 2\,H^2O = Mg(OH)^2 + 2\,KCl + H^2S.$$

Mais lorsqu'on a recours aux sels de plomb, l'hydrogène sulfuré est entièrement retenu et seul l'acide cyanhydrique se dégage.

(4) $$2\,Pb(AzO^3)^2 + K^2S + 2\,KCAz + 2\,H^2O = PbS + Pb(OH)^2 + 2\,KAzO^3 + 2\,HCAz.$$

Ces solutions salines n'attaquent ni les ferrocyanures alcalins insolubles ni les combinaisons sulfocyanogénées.

L'acide cyanhydrique se dégage rapidement et régulièrement.

Le dosage des cyanures alcalins par distillation en présence de solutions salines, s'applique principalement aux cas où le titrage direct avec la solution d'argent est impossible. Mais comme on ne peut titrer avec la solution d'argent que les cyanures alcalins relativement purs, la nouvelle méthode comble une véritable lacune, en ce qu'elle permet de doser les cyanures alcalins dans les mélanges ou les cyanures alcalins souillés par la présence de corps étrangers. Elle est applicable aux cyanures alcalins souillés par la présence de combinaisons sulfurées quelconques, par celle de combinaisons sulfocyanogénées ou de ferrocyanures alcalins ou par d'autres corps étrangers, qui gênent le terme du titrage, formation du précipité de cyanure d'argent. Avant tout, de toutes les méthodes existantes, elle est la seule qui permette de rechercher et de doser de petites quantités de cyanures alcalins dans le cyanogène brut des usines à gaz.

Pour doser l'acide cyanhydrique dans les cyanures alcalins purs, on procède de la manière suivante :

On introduit dans le premier matras, 0,25-0,5 gr. de cyanure alcalin et on l'y dissout dans 80-100 centimètres cubes d'eau. Dans le second matras, on verse 25 centimètres cubes de lessive de soude et dans le tube en U, on fait couler environ 5 centimètres cubes d'eau. On ferme alors bien l'appareil et on fait agir la bouteille d'aspiration. Si l'appareil est bien fermé, le passage de bulles gazeuses à travers le tube en U doit cesser au bout de peu de temps. Le tube à boule doit à peine plonger dans le liquide du second matras. Pour provoquer la décomposition, on introduit dans le premier matras, par l'intermédiaire du tube à entonnoir, 5-30 centimètres cubes de solution tri-normale de chlorure de magnésium, on ferme le robinet et on chauffe à ébullition. Après 10-15 minutes d'ébullition, on retire avec précaution le tube à boule du liquide du matras, et on fait bouillir encore 5 minutes, pour permettre à la vapeur d'eau de purger le tube du réfrigérant de toute trace d'acide cyanhydrique. La distillation terminée, on ferme la pince entre le tube à entonnoir et l'avant dernier flacon, on ouvre lentement le robinet, de manière à permettre l'entrée de l'air, on éloigne la source de chaleur et on démonte l'appareil. On rince alors le tube à boule, à l'intérieur et à l'extérieur, et on reçoit les eaux de lavage dans le matras. Finalement, on additionne les liquides réunis d'environ 5 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium N/4 à 4 % environ et on titre à la solution décinormale d'argent. Lorsqu'il s'agit de titrer un cyanure alcalin avec une solution d'argent, il est toujours avantageux d'ajouter de l'iodure de potassium, parce qu'ainsi le titrage est exact, même en présence de chlorures.

1 centimètre cube AgAzO N/10 correspond à :

Cyanure d'ammonium, $AzH^4CAz = \frac{2,44}{10\,000} = 0,0088$ gr. = log. 94448

Cyanure de sodium. $NaCAz = \frac{2,49}{10\,000} = 0,0098$ gr. = log. 99123

Cyanure de potassium, $KCAz = \frac{2,65}{10\,000} = 0,0030$ gr. = log. 11394

Cyanure de calcium, $Ca(CAz)^2 = \frac{92}{1\,0000} = 0,0092$ gr. = log. 96376.

Voici les données analytiques :

Il a été fait usage d'une solution de cyanure de potassium environ déci-normale, consommant pour 40 centimètres cubes, par titrage direct, 19,6 c. c. $AgAzO^3$ N/10.

Essais 1-3. — Dans trois échantillons, faits, chacun, sur 40 centimètres cubes de solution de cyanure de potassium et en présence de 10 centimètres cubes de solution trinormale de chlorure de magnésium, le distillat a consommé respectivement 19,6-19,55 et 19,6 c. c. $AgAzO^3$ N/10.

Essais 4 et 5. — Dans les deux distillations suivantes, le chlorure de magnésium a été remplacé par le nitrate de plomb en solution normale (40 centimètres cubes), et le distillat a nécessité 19,6 et 19,6 c.c. $AgAzO^3$ N/10.

Pour voir si le dosage est également exact en présence de combinaisons ferrocyanogénées, sulfocyanogénées et sulfurées, les essais suivants ont été faits :

Essai 6. — 40 cc. KCAz N/10 + 10 c. c. $K^4Fe(CAz)^6$ N/50 + 10 c. c. $MgCl^2$ 3 N.

Résultat : 19,6 c. c. $AgAzO^3$ N/10.

Essai 7. — 40 c. c. KCAz N/10 + 10 c. c. $K^4Fe(CAz)^6$ + 40 c. c. $Pb(AzO^3)^2$ N/1.

Résultat : 19,6 c. c. $AgAzO^3$ N/10.

Essai 8. — 40 c. c. KCAz N/10 + 10 c. c. KCAzS N/10 + 10 c. c. $MgCl^2$.
Résultat : 19,55 c. c. $AgAzO^3$ N/10.
Essai 9. — 40 c. c. KCAz N/10 + 10 c. c. KCAzS N/10 + 40 c. c. $Pb(AzO^3)^2$.
Résultat : 19,6 c. c. $AgAzO^3$ N/10.
Essai 10. — 40 c. c. KCAz N/10 + 10 c. c. BaS N/10 + 40 c. c. $PbAzO^3$.
Résultat : 19,55 c. c. $AgAzO^3$ N/10.

Pour cet essai, il faut avoir recours à un sulfure alcalin entièrement exempt de polysulfure. Malgré tous les soins pris à la préparation de la combinaison BaS + $5H^2O$, par cristallisations répétées, il a été impossible de l'obtenir tout à fait exempte de polysulfure. L'écart, en moins, de 0,1 c. c. $AgAzO^3$N/10 est dû à la formation d'un sulfocyanure.

(5) $$KCAz + BaS x = KCAzS + BaS(x - 1)$$

Les essais 1-10 permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° Le dosage des cyanures alcalins par distillation de leurs solutions, en présence de solutions de sels de magnésium ou de plomb, donne des résultats aussi exacts que le titrage direct des cyanures alcalins avec une solution d'argent.

Dans cette opération, l'acide cyanhydrique mis en liberté est recueilli dans la soude caustique et le distillat, additionné d'iodure de potassium, est titré avec $AgAzO^3$ N/10.

2° La présence de combinaisons ferrocyanogénées et sulfocyanogénées est sans influence sur l'exactitude de l'analyse ;

3° La présence de combinaisons sulfurées, dans la distillation de l'acide cyanhydrique en présence de nitrate de plomb, n'a aucune influence sur l'exactitude du dosage.

Outre les cyanures alcalins, alcalino-terreux et d'ammonium, on peut doser également, par ce procédé, les cyanures de manganèse et de zinc. Seulement, en présence de combinaisons de zinc, il faut chauffer un peu plus longtemps, parce que le cyanure de zinc se décompose à chaud complètement, il est vrai, mais plus lentement.

II. — Combinaisons ferrocyanogénées.

Le dosage des combinaisons ferrocyanogénées est basé sur la décomposition de ces combinaisons par les combinaisons mercuriques solubles et destruction subséquente du cyanure mercurique par les acides. L'action des combinaisons mercuriques solubles sur les ferrocyanures et les ferricyanures neutres est très profonde, et il serait trop long de la décrire ici avec tous les détails qu'elle comporte ; il en sera question dans un travail ultérieur. C'est une solution alcaline de chlorure mercurique qui se prête le plus avantageusement à la décomposition des combinaisons ferrocyanogénées. Pour obtenir une solution mercurique que ne précipiteraient pas les alcalis caustiques ou carbonatés, on additionne une solution de chlorure mercurique de certains sels. On ajoute, par exemple, une solution de chlorure de magnésium *en quantité telle qu'il y ait 3-4 molécules $MgCl^2$ pour 1 molécule $HgCl^2$. Les alcalis caustiques ne précipitent* dans cette solution que de l'hydrate de magnésium et point d'oxyde mercurique. D'autre part, l'oxyde mercurique est complètement dissous, à chaud, par le chlorure de magnésium en excès.

(6) $$HgO + 4\,MgCl^2 + 4\,H^2O = HgCl^2 + 3\,MgCl^2 + Mg(OH)^2$$

Bien que d'autres sels encore se comportent de la même manière, il ne sera question ici que du chlorure de magnésium, comme étant le plus avantageux.

Lorsqu'on additionne une solution alcaline d'un ferrocyanure, telle que celle qui résulte de la décomposition du bleu de Prusse par la soude caustique, de chlorure de magnésium et qu'on chauffe à ébullition, tout l'alcali caustique est transformé en chlorure, en même temps qu'il y a précipitation d'hydrate de magnésium.

(7) $$2\,K^4Fe(CAz)^6 + 2\,KOH + 3\,MgCl^2 = 2\,K^4Fe(CAz)^6 + 3\,Mg(OH)^2 + 6\,KCl.$$

En chauffant cette solution, contenant encore du chlorure de magnésium décomposé, avec un excès de chlorure mercurique, il n'y a point précipitation d'oxyde mercurique, et le ferrocyanure est décomposé avec formation de cyanure mercurique et dépôt d'hydrate ferrique.

C'est aux dépens d'une partie de chlorure mercurique, se transformant en chlorure mercureux, que l'hydrate ferreux est oxydé à l'état d'hydrate ferrique.

(8) $$2\,K^4Fe(CAz)^6 + 8\,HgCl^2 + 3\,Mg(OH)^2 = 6\,Hg(CAz)^2 + Hg^2Cl^2 + Fe^2(OH)^6 + 3\,MgCl^2 + 8\,KCl.$$

Il suffit de faire bouillir le liquide pendant 5-10 minutes. Mais, même en chauffant plus longtemps, la solution ne perd pas d'acide cyanhydrique, parce que le cyanure mercurique est la seule combinaison cyanogénée qui puisse supporter un chauffage assez long, sans éprouver une perte d'acide cyanhydrique. On reconnaît facilement le moment de la décomposition complète parce que le précipité devient brun rouge clair et le liquide surnageant clair et limpide. On soumet la solution de cyanure mercurique à la distillation en présence d'acide sulfurique ou chlorhydrique, en se servant de l'appareil précédemment décrit. De cette manière, on met en liberté tout le cyanogène combiné au fer, on recueille l'acide cyanhydrique formé dans la soude caustique et on titre avec la solution d'argent.

(9) $$2\,K^4Fe(CAz)^6 + 8\,HgCl^2 + 3\,Mg(OH)^2 = 6\,Hg(CAz)^2 + Hg^2Cl^2 + Fe^2(OH)^6 + 3\,MgCl^2 + 8\,KCl.$$

(10) $$6\,Hg(CAz)^2 + 6\,MgCl^2 + 2\,HCl = 6\,HgCl^2 + 6\,MgCl^2 + 2\,HCAz$$

(11) $$2\,HCAz + 12\,NaOH = 12\,NaCAz + 12\,H^2O$$

(12) $$12\,NaCAz + 6\,AgAzO^3 = 6\,(AgCAz\,.\,NaCAz) + 6\,NaAzO^3$$

Il en résulte que l'acide cyanhydrique, provenant, d'après la réaction 9, de 2 molécules $K^4Fe(CAz)^6$, consomme 6 molécules $AgAzO^3$.

1 centimètre cube $AgAzO^3$ N/10 correspond donc à :

Ferrocyanure d'ammonium $(AzH)^4$ Fe $(CAz)^6$	$\frac{2.\ 284}{6.\ 10\,000}$	= 0,0094672 gr.	= log. 97 620
Ferrocyanure de potassium $K^4Fe\ (CAz)^6.\ 3\ H^2O$	$\frac{2.\ 422}{6.\ 10\,000}$	= 0,014066 gr.	= log. 14 819
Ferrocyanure de potassium anhydre $K^4Fe\ (CAz)^6$	$\frac{2.\ 368}{6.\ 10\,000}$	= 0,012266 gr.	= log. 20 773
Ferrocyanure de sodium $Na^4Fe\ (CAz)^6.\ 10\ H^2O$	$\frac{2.\ 484}{6.\ 10.000}$	= 0,016133 gr.	= log. 20 773
Ferrocyanure de sodium anhydre $Na^4Fe\ (CAz)^6$	$\frac{2.\ 304}{6\ \ 10\,000}$	= 0,010133 gr.	= log. 00 575
Ferrocyanure de calcium $Ca^2Fe\ (CAz)^6.\ 11\ H^2O$	$\frac{2.\ 490}{6.\ 10\,000}$	= 0,016333 gr.	= log. 98 826
Ferrocyanure de calcium anhydre $Ca^2Fe\ (CAz)^6$	$\frac{2.\ 292}{6.\ 10\,000}$	= 0,009733 gr.	= log. 98 826
Bleu de Prusse	$\frac{2.\ 860}{3.\ 6.\ 10\,000}$	= 0,9095556 gr.	= log. 98 026

La méthode s'applique à tous les cas, qu'il s'agisse de ferro et de ferricyanures solubles purs ou de bleu de Prusse pur, qu'il s'agisse d'un mélange de ces substances pures ou d'un mélange de produits souillés par la présence de corps étrangers. Dans ce dernier cas, la marche de la méthode doit être appropriée, suivant la nature des impuretés en présence. Tout d'abord, il sera question de la manière d'opérer : 1° dans le cas de combinaisons ferrocyanogénées solubles pures ; et 2° dans le cas de combinaisons ferrocyanogénées insolubles pures.

L'analyse de produits très impurs, telle, par exemple, la matière épurante épuisée, sera décrite plus loin, après la description d'un procédé nouveau pour le dosage du sulfocyanogène et d'autres combinaisons sulfurées.

1) *Combinaisons ferro-cyanogénées solubles.*

Lorsqu'il s'agit de l'analyse de combinaisons ferrocyanogénées solubles, on en introduit 0,3-0,5 gr. dans le matras de l'appareil décrit, et on dissout dans 100-150 centimètres cubes d'eau, avec addition d'environ 10 centimètres cubes de lessive de soude. On porte alors à l'ébullition et on ajoute environ 15 centimètres cubes de chlorure de magnésium tri-normal ; on chauffe de nouveau à l'ébullition, on fait couler dans la solution bouillante environ 10 centimètres cubes de solution déci-normale de chlorure mercurique bouillante et on fait bouillir 5-12 minutes. Entre temps on verse dans le matras 20 centimètres cubes de soude binormale, et environ 5 centimètres cubes d'eau dans le tube en U. La récipient décomposition terminée, on relie le matras au réfrigérant et on distille, après avoir ajouté de l'acide sulfurique ou chlorhydrique tétra-normal. Après 20-30 minutes la distillation est terminée, et on titre la solution alcaline de cyanure de sodium en C avec le nitrate d'argent, après addition de 5 centimètres cubes KI N/4.

Tout simple que soit le procédé, il faut prendre quelques précautions. Dans le cas de combinaisons ferrocyanogénées complètement solubles et donnant une solution limpide, il est indifférent d'ajouter d'abord la soude ou le chlorure de magnésium ou d'employer ces réactifs à froid ou à chaud. Cependant, tous les échantillons de ferrocyanures alcalins employés ont été souillés par la présence de combinaisons ferrocyanogénées insolubles. Même le ferrocyanure de potassium, garanti chimiquement pur et employé comme réactif, renferme du ferriferrocyanure et du ferroferrocyanure. Tandis que le premier se décompose facilement par l'action à chaud de la solution alcaline de chlorure mercurique, la décomposition du second se fait très lentement. C'est pourquoi il est recommandable de faire bouillir avec la soude, pendant cinq minutes environ, même les combinaisons ferrocyanogénées solubles pures, avant d'ajouter le chlorure de magnésium. Si on négligeait de le faire, l'analyse pourrait donner des résultats trop faibles, à moins qu'on ne fasse bouillir ensuite assez longtemps avec le chlorure mercurique. Dans ce cas, vers la fin de la distillation, le résidu se colore en bleu ou vert, coloration due au cyanure ferreux non décomposé.

Il est, en outre, très important de verser la solution de chlorure de magnésium très lentement dans le liquide alcalin, en agitant constamment le matras. Cette précaution est nécessaire pour que le précipité d'hydrate de magnésium ne s'agglomère pas en grumeaux. L'hydrate de magnésium doit être uniformément répandu dans le liquide, à l'état d'un précipité fin, laiteux. S'il n'en est pas ainsi, la réaction ne se fait pas régulièrement, lorsqu'on ajoute, plus tard, le chlorure mercurique. Il peut y avoir une précipitation d'oxyde mercurique et de ferrocyanure de mercure, et, dans les deux cas, la décomposition se fait plus lentement et peut même être parfois incomplète. Les erreurs qui pourraient ainsi être produites, ainsi que celles dues à la présence de ferroferrocyanures insolubles non décomposés, pourraient atteindre jusqu'à deux unités pour cent.

Le rapport moléculaire entre le chlorure mercurique et le chlorure de magnésium doit être au moins de 1 à 3-4, après déduction de la partie de chlorure de magnésium équivalente à la soude. En rapportant toutes les solutions à l'équivalent d'une lessive de soude normale, on aura le rapport suivant :

1 centimètre cube $MgCl^2$ N/2 = 1 centimètre cube $HgCl^2$ N/2 = 1 centimètre cube NaOH N/1.

15 c. c. $MgCl^2$ 3 N correspondent à	90 c. c. $MgCl^2$ N/2
10 c. c. NaOH N/1 sont équivalents et décomposent .	10 c. c. $MgCl^2$ N/2
Reste donc un résidu actif	80 c. c. $MgCl^2$ N/2
100 c. c. $HgCl^2$ N/20 correspondent à	20 c. c. $HgCl^2$ N/2

Dans le cas qui nous occupe, il y a donc 4 molécules de $MgCl^2$ actif pour 1 molécule de $HgCl^2$.

Si le rapport était inférieur à 1 : 2, 5 ou à 1 : 3, il pourrait y avoir précipitation d'oxyde mercurique ou d'un sel mercurique basique. Or, l'oxyde mercurique décompose les combinaisons ferrocyanogénées beaucoup plus lentement que les solutions alcalines de chlorure mercurique, et, d'autre part, les résultats, dans ce cas, sont toujours plus faibles et, de plus, la distillation dure plus longtemps et nécessite une plus grande quantité d'acide. (En absence de chlorure, le cyanure mercurique n'est point décomposé par l'acide sulfurique). Un excès de chlorure de magnésium ne gêne pas, mais n'est nullement nécessaire. Il va sans dire qu'il faut augmenter la quantité de chlorure de magnésium à ajouter lorsqu'il y a plus d'alcali dans le liquide.

Un quatrième facteur très important est que l'addition de la solution de chlorure mercurique se fasse toujours après celle de la solution de chlorure de magnésium et que la solution de chlorure mercurique à ajouter soit bouillante, de même que la solution ferrocyanogénée alcaline traitée par le chlorure de magnésium.

Lorsque l'addition se fait à froid ou bien lorsqu'on ajoute la solution de chlorure mercurique froide à la solution ferrocyanogénée alcaline bouillante, il y a tout d'abord formation de ferrocyanure mercurique plus ou moins verdâtre, qui ne se décompose que très lentement. Il s'ensuit que pendant la distillation, le contenu du matras se colore en vert ou en bleu, par suite de la formation du bleu de Prusse. Cette formation est due à l'action du chlorure ferrique, produit, pendant la distillation, par l'hydrate ferrique et l'acide chlorhydrique sur le ferrocyanure mercurique non décomposé.

$$(13) \qquad 2\,Fe^2(OH)^6 + 12\,HCl + 3\,Hg^2\,Fe\,(Az)^6 = Fe^7\,(CAz)^{18} + 6\,HgCl^2 + 12\,H^2O.$$

La moindre trace d'une coloration bleue dans le ballon distillatoire est un indice d'une décomposition incomplète.

Lorsque, au contraire, on ajoute le chlorure mercurique bouillant à la solution ferrocyanogénée alcaline bouillante, la décomposition du sel ferrocyanogéné se fait immédiatement, ce qu'on peut reconnaître à l'apparition du précipité brun rouge d'hydrate ferrique [1]. A première vue, il semblerait nécessaire ou avantageux de séparer la solution, avant la distillation, du précipité d'hydrate ferrique, mais, en réalité, cette opération de la filtration est superflue et prolongerait inutilement l'analyse. Bien au contraire, la présence du chlorure ferrique, formé, pendant la distillation, à l'aide de l'hydrate ferrique, présente un avantage, en ce sens qu'on reconnaît à l'apparition de la couleur verte ou bleue du résidu fixe une décomposition incomplète.

Pour chasser complètement l'acide cyanhydrique, il est nécessaire d'employer une quantité suffisante d'acide. Si on veut terminer rapidement la distillation, il faut que l'acide ajouté représente au moins quatre ou cinq fois l'équivalent du chlorure mercurique en présence, après déduction de la quantité d'acide équivalent à l'alcali en présence. Il est inutile d'ajouter beaucoup plus d'acide. Cependant, pour ne pas retarder, par dilution, la distillation, on emploie l'acide chlorhydrique tétra-normal ou l'acide sulfurique bi-normal.

Dans le cas qui nous occupe, on a employé :

30 c. c. HCl 4 N correspondent à	120 c. c. HCl N/1
A déduire pour 10 c. c. NaOH N/1	10 » »
Le restant actif est de	119 c. c. HCl N/1

On a employé en outre 100 c. c. $HgCl^2$ N/10 = 20 c. c. $HgCl^2$ N/2.

D'où il résulte que 5 1/2 équivalents d'acide sont nécessaires pour l'équivalent de chlorure mercurique.

Il n'est point difficile d'observer toutes les précautions, on obtient alors toujours des résultats satisfaisants et le dosage du ferrocyanogène exige à peine trois quarts d'heure.

Le distillat renferme parfois une certaine quantité de mercure métallique, ce qui ne gêne aucunement le titrage du cyanure de sodium par le nitrate d'argent. Le mercure métallique se forme aux dépens du chlorure mercureux, se déposant d'après la réaction 8. Sous l'action de l'excès d'hydrate de magnésium, le chlorure mercureux se transforme en oxyde mercureux, et ce dernier se dédouble en mercure et en oxyde mercurique. Une partie de mercure métallique, qui se forme dans le ballon distillatoire, est entraînée, pendant la distillation, par la vapeur d'eau.

$$(14) \qquad Hg^2Cl^2 + Mg\,(OH)^2 = MgCl^2 + Hg^2O + H^2O$$

$$(16) \qquad HgO + MgCl^2 + H^2O = HgCl^2 + Mg\,(OH)^2$$

Au contraire du chlorure mercurique, le chlorure mercureux est insoluble dans le chlorure de magnésium, et l'hydrate de magnésium le décompose. Cette différence dans la manière d'être des combinaisons chlorées du mercure permet de doser les ferrocyanures et les ferrocyanures mélangés. Mais comme cette méthode de séparation n'a aucune importance, au point de vue de l'industrie du gaz, il suffit de la mentionner simplement, sans entrer dans les détails.

Les analyses de ferrocyanure de potassium dit chimiquement pur $K^4Fe\,(CAz)^6$, $3\,H^2O$, faites d'après le procédé décrit plus haut, ont donné les résultats suivants.

Essai 11. — 0,4 gr. $K^4Fe(CAz)^6$, $3H^2O$ ont été dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, additionnés de 10 c.c. NaOH N/1, chauffés pendant 5 minutes, traités par 10 c.c. $MgCl^2$ 3N, chauffés, additionnés de 100 c.c. $HgCl^2$ N/10 bouillant, chauffés et distillés en présence de 30 c.c. HCl 4N. Durée de la distillation : 20 minutes.

Ont été consommés : 28,5 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,4009 gr. = 100, 2 % $K^4Fe(CAz)^6$ $3H^2O$.

(1) En la présence d'une petite quantité de combinaisons ferrocyanogénées, la couleur rouge brun est plus ou moins altérée par l'hydrate de magnésium blanc.

Essai 12

$K^4Fe(CAz)^6 . 3 H^2O$ dissous dans 150 c. c. d'eau. . . .	0,4 gramme
NaOH N/1, ébullition pendant 5 minutes.	10 centimètres cubes
$MgCl^2$ 3 N, ébullition	15 » »
$HgCl^2$ N/10 bouillant, ébullition pendant 5 minutes . .	100 » »
HCl 4 N, distillation 30 minutes	40 » »

Ont été employés 28,5 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,4009 gr. = 100,2 % $K^4Fe(CAz)^6$ 3 H^2O.

Essai 13. — 4,22 gr. $K^4Fe(CAz)^6$ 3 H^2O dissous dans 1 litre d'eau.

100 c. c. = 0,422 gr. $K^4Fe(CAz)^6$ 3 H^2O, 5 c. c. NaOH 8 N, ébullition pendant 5 minutes, 30 c. c. $MgCl^2$ 3 N, ébullition, 100 c. c. $HgCl^2$ N/10 bouillant, ébullition pendant 15 minutes, 45 c. c. HCl 4 N, distillation 20 minutes.

Résultat. — 30,1 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,4234 gr. = 100, 3 % $K^4Fe(CAz)^6$ 3 H^2O.

Essai 14. — Comme essai 12, mais distillation pendant 30 minutes avec 40 c. c. H^2SO^4 2 N.

Résultat. — 0,4008 gr. = 100, 2 % $K^4Fe(CAz)^6$ 3 H^2O.

L'essai suivant montre l'influence de la précipitation avec une solution froide de chlorure mercurique.

Essai 15. — Comme essai 12, mais 100 c. c. $HgCl^2$ N/10 froid ; 15 minutes d'ébullition et distillation de 30 minutes avec 60 c. c. HCl 4 N.

Résultat. — 28,3 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,3981 gr. = 99, 5 % $K^4Fe(CAz)^6$ 3 H^2O.

Pour montrer l'influence de la précipitation de l'oxyde mercurique, du ferrocyanure de potassium a été, dans les essais suivants, décomposé par oxyde mercurique, sans addition de chlorure de magnésium.

Essai 16. — 0,5 gr. $K^4Fe(CAz)^6$ 3 H^2O ont été dissous dans 150 centimètres cubes d'eau, ébullition, 4 gr. HgO, 5 minutes d'ébullition, distillation avec 60 c. c. HCl 4 N, seconde distillation de 30 minutes avec 100 c. c. HCl 4 N, la décomposition ne paraissant pas être complète.

Résultat. — 35,1 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,4937 = 98,75 % $K^4Fe(CAz)^6$ 3 H^2O.

Essai 17. — 0,4 gr. $K^4Fe(CAz)^6$ 3 H^2O ont été bouillis pendant 20 minutes avec 4 gr. HgO, distillation de 45 minutes avec 80 c. c. HCl 4 N.

Résultat. — 28,3 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,3981 gr. = 99,52 % $K^4Fe(CAz)^6$ 3 H^2O.

Tous ces essais prouvent que le dosage du ferrocyanure de potassium, par la méthode décrite, donne des résultats très exacts et peut être fait très rapidement. En résumé, cette méthode consiste à décomposer la combinaison ferrocyanogénée par une solution alcaline de chlorure mercurique, à distiller ensuite en présence d'acide chlorhydrique ou sulfurique et à titrer avec la solution d'argent le cyanure de sodium obtenu.

Au lieu de la solution déci-normale de chlorure mercurique, on peut employer une solution concentrée. On peut aisément préparer une solution normale en dissolvant le chlorure mercurique dans le chlorure de magnésium (100 c. c. de $MgCl^2$ 4 N dissolvent 27-30 gr. $HgCl^2$).

2) *Combinaisons ferrocyanogénées insolubles.*

Pour analyser le bleu de Prusse pur et les produits similaires, on procède comme il suit :

On triture, dans un mortier, 0,5 gr. de substance avec 4-5 centimètres cubes de lessive de soude huit fois normale, de manière à obtenir une pâte homogène. Cette opération dure 10-15 minutes, et elle est terminée lorsqu'on n'aperçoit plus de particules bleues dans la pâte brune. On transvase la boue fine dans le ballon distillatoire, et on la fait bouillir avec environ 150 centimètres cubes d'eau, jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus l'odeur d'ammoniaque, et on fait bouillir alors avec 30 centimètres cubes de solution tri-normale de chlorure de magnésium. On ajoute ensuite environ 100 centimètres cubes d'une solution déci-normale bouillante de chlorure mercurique et on continue comme on l'a décrit en 1.

Deux échantillons de bleu de Prusse du commerce, employé comme matière colorante, ont donné les résultats suivants :

Essai 18. — Substance employée : 0,5013 gr. Le distillat a consommé 41,6 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,3975 gr. = 79, 30 % $Fe^7(CAz)^{18}$.

Essai 19. — Substance employée : 0,5095 gr. Le distillat a consommé 42,2 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,4032 gr. = 79,15 % $Fe^7(CAz)^{18}$.

Le bleu de Prusse contenant du soufre ne peut être traité de la manière décrite. Pour le désagréger, on procédera comme il sera décrit plus loin, à propos de l'analyse du cyanogène brut.

III. — Combinaisons sulfurées.

Pour pouvoir appliquer la méthode de dosage des combinaisons cyanogénées décrite au cyanogène brut, il est nécessaire de tenir compte des combinaisons sulfurées que renferme ce produit. Les méthodes jusqu'ici employées pour doser ces combinaisons sont très peu satisfaisantes.

Le procédé dont il va être question ici est basé sur un procédé antérieurement décrit par l'auteur pour le dosage et la séparation de sulfures, de sulfites et d'hyposulfites dans les carbonates alcalino-terreux, la soude Leblanc, etc. (1).

Dans le cas qui nous occupe, il convient de tenir compte principalement de sulfures, d'hyposulfites et de sulfocyanures. Le cyanogène brut ne renferme jamais de sulfites, le soufre libre toujours en présence provoquant immédiatement la formation d'hyposulfites.

(17) $$(AzH^4)^2SO^3 + S = (AzH^4)^2S^2O^3.$$

(1) *Chemische Industrie*, **1898**, p. 372.

Les sulfures se rencontrent dans le cyanogène brut soit à l'état d'hydrosulfures (AzH^4SH), soit sous forme de polysulfures (AzH^4S), mais jamais comme monosulfures [$(AzH^4)^2S$]. Mais, au point de vue de la détermination de la valeur de la masse, il suffit de connaître la teneur en sulfure soluble, attendu que, celui-ci détruit, le soufre des polysulfures est également éliminé à l'état de soufre libre. C'est pourquoi la teneur en sulfure sera toujours indiquée ici comme hydrosulfure.

Le nouveau procédé consiste essentiellement à déplacer, sous forme d'hydrogène sulfuré, le soufre de chacune des combinaisons sulfurées, à chasser par distillation cet hydrogène sulfuré et à le recueillir dans une solution d'iode dans l'iodure de potassium. La quantité d'iode consommé permet d'évaluer la quantité d'hydrogène sulfuré en présence, et, partant, la quantité de la combinaison sulfurée dont il provient. Le tableau suivant indique le rapport qui existe entre la solution déci-normale d'iode et les différentes combinaisons sulfurées, dont le soufre a été recueilli, sous forme d'hydrogène sulfuré, dans l'iode.

18) *Sulfures* :

1 AzH^4SH dégage 1 H^2S.

$$H^2S + 2I = 2HI + S,$$

1 c. c. I N/10 correspond donc à :

$$\frac{51}{2.\ 10\,000} = 0{,}02555 \text{ gr. } AzH^4SH = \log.\ 44\,716$$

$$\frac{51}{2.\ 10\,000} = 0{,}0028 \text{ gr. } NaSH = \log.\ 44\,716$$

$$\frac{72}{2.\ 10\,000} = 0{,}036 \text{ gr. } KSH = \log.\ 55\,630$$

$$\frac{106}{2.\ 2.\ 10\,000} = 0{,}00265 \text{ gr. } Ca(SH)^2 = \log.\ 42\,325.$$

19) *Hyposulfites.*

1 $(AzH^4)^2S^2O^3$ dégage 2 H^2S.

$$2H^2S + 4I = 4HI + 2S.$$

1 c. c. I N/10 correspond donc à :

$$\frac{148}{4.\ 10\,000} = 0{,}0037 \text{ gr. } (AzH^4)^2S^2O^3 = \log.\ 56\,820$$

$$\frac{158}{4.\ 10\,000} = 0{,}00395 \text{ gr. } Na^2S^2O^3 = \log.\ 59\,660$$

$$\frac{190}{4,\ 10\,000} = 0{,}00475 \text{ gr. } K^2S^2O^3 = \log.\ 67\,669$$

$$\frac{152}{4.\ 10\,000} = 0{,}0038 \text{ gr. } CaS^2O^3 = \log.\ 57\,978.$$

20) *Sulfocyanures.*

1 AzH^4CAzS dégage 1 H^2S.

$$H^2S + 2I = 2HI + S.$$

1 c. c. I N/10 correspond donc à :

$$\frac{76}{2.\ 10\,000} = 0{,}0038 \text{ gr. } AzH^4CAzS = \log.\ 57\,978$$

$$\frac{81}{2.\ 10\,000} = 0{,}00405 \text{ gr. } NaCAzS = \log.\ 60\,746$$

$$\frac{97}{2.\ 10\,000} = 0{,}00485 \text{ gr. } KCAzS = \log.\ 68\,574$$

$$\frac{156}{2.\ 2.\ 10\,000} = 0{,}0039 \text{ gr. } Ca(CAzS)^2 = \log.\ 59\,106.$$

Le déplacement de l'hydrogène sulfuré se fait dans l'appareil suivant.

On opère la distillation dans un courant d'acide carbonique. On emploie quatre récipients collecteurs, dont le premier est destiné à retenir l'eau qui distille ; il est bon de le plonger dans l'eau froide. Le deuxième récipient collecteur, ainsi que le troisième, contiennent une solution d'iode normale décime, le quatrième est rempli d'hyposulfite de sodium normal au vingtième. Ce dernier sert à retenir l'iode qui pourrait se volatiliser. Ces différents récipients sont constitués par des tubes à trois boules. L'appareil se termine par un flacon d'aspiration de 10 litres de capacité.

Après avoir rempli les différents récipients collecteurs et introduit la substance à analyser dans le ballon distillatoire, on ferme le robinet du tube amenant l'acide carbonique, et on fait agir le flacon d'aspiration. Lorsque l'appareil est bien fermé, l'eau de ce flacon cesse de couler, après quelques minutes, et il n'y a plus de bulles de gaz qui traversent les récipients. On fait alors passer l'acide carbo-

nique, et lorsque l'eau, s'écoulant du flacon d'aspiration, atteint environ 2 litres, on peut considérer l'appareil comme purgé d'air. Cette précaution est nécessaire, de peur que l'hydrogène sulfuré, avant d'arriver dans le récipient à l'iode, ne soit décomposé par l'oxygène de l'air. S'il en était ainsi, il se formerait un dépôt de soufre dans le premier tube à boules, et les résultats obtenus seraient trop faibles. On interrompt le courant d'acide carbonique, et on introduit dans le ballon distillatoire le liquide servant à provoquer la réaction, et cela de manière à éviter toute entrée d'air. Après avoir fermé de nouveau l'appareil, on fait passer un nouveau courant d'acide carbonique, et on commence alors à chauffer et à distiller.

1) *Sulfures.*

Pour chasser l'hydrogène sulfuré des sulfures, on a recours au chlorure de magnésium. La réaction se fait d'après l'équation suivante :

(21) $$2\,AzH^4SH + MgCl^2 + CO^2 + H^2O = 2\,AzH^4Cl + MgCO^3 + 2\,H^2S,$$

Les autres combinaisons sulfurées, et notamment les hyposulfites et les sulfocyanures, ne sont pas décomposés par le chlorure de magnésium. Mais, comme il a été déjà dit plus haut, le chlorure de magnésium décompose aussi les cyanures alcalins qui pourraient se trouver dans la substance examinée. Lorsque donc il y a du cyanure alcalin libre en présence (non combiné au fer), il y aura mise en liberté d'acide cyanhydrique, en outre de l'hydrogène sulfuré.

Or, l'acide cyanhydrique est décomposé par les solutions d'iode neutres, avec formation d'iodure de cyanogène CAzI. Pour empêcher cette décomposition, on doit additionner la solution d'iode d'acide chlorhydrique.

(21) $$\left\{\begin{array}{l} HCAz + 2\,I = CAzI + HI \\ CAzI + HCl = HCAz + ICE \\ ICE + HI = HCl + 2\,I \end{array}\right.$$

Suivant la richesse en sulfures de la substance à analyser, on en prélève 0,5-20 gr., ou bien, lorsqu'il s'agit de solutions, un volume correspondant. Dans le second récipient collecteur, on introduit la solution d'iode en quantité nécessaire pour l'absorption de l'hydrogène sulfuré.

On ne devrait jamais soumettre à l'analyse plus de substance qu'il ne faut, de manière à ne pas mettre plus de 40 centimètres cubes de solution déci-normale d'iode dans le second récipient.

Lorsqu'on a affaire à des substances riches en sulfures, il est plus avantageux d'avoir recours à une solution iodée normale au cinquième. Dans le cas de matières épurantes contenant toujours une petite quantité de sulfures, on pourrait employer une solution d'iode normale au vingtième et obtenir, dès lors, des résultats plus exacts.

Dans le troisième récipient collecteur, on introduit, par précaution, la moitié du volume de solution iodée mis dans le deuxième récipient. On ajoute, en outre, dans chacun des deux récipients à iode, 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique tétra-normal, quantité suffisante pour tous les cas, pour empêcher la formation d'iodure de cyanogène.

Le dernier tube à boules est destiné à recevoir 5-10 centimètres cubes de solution déci-normale d'hyposulfite de sodium.

Après avoir mis l'appareil en marche, avec les précautions indiquées, on introduit 5-30 centimètres cubes de solution de chlorure de magnésium et on distille, en faisant bouillir pendant une trentaine de minutes dans un courant ininterrompu d'acide carbonique. On règle le passage du gaz de telle manière qu'il s'écoule du flacon de pression 7 à 8 litres d'eau pendant cette demi-heure. On reconnaît, du reste, la fin de la distillation à ce que l'iode ne se décolore plus. Cependant, pour être tout à fait certain, on peut aussi introduire, de temps en temps, une petite quantité d'iode dans le premier des récipients à iode, surtout si le contenu de la première boule de ce récipient était entièrement décoloré. La distillation terminée, on détermine l'excès d'iode par l'hyposulfite, en présence d'empois d'amidon comme indicateur. L'acide chlorhydrique libre n'a aucune influence désavantageuse sur le titrage, et, dans aucun cas, il ne faut pas neutraliser l'acide chlorhydrique par le bicarbonate. Sinon, l'acide cyanhydrique que pourrait contenir la solution d'iode gênerait l'opération. Le procédé ne s'applique pas seulement aux sulfures alcalins, aux matières épurantes, etc., mais aussi au dosage des sulfures alcalins dans les cyanures alcalins. Dans ce dernier cas, il convient de transvaser avec prudence le contenu des tubes à boule dans le vase à titrage, car l'acide carbonique remplissant l'appareil renferme souvent encore des traces d'acide cyanhydrique. Lorsqu'il s'agit de distiller des matières dégageant de l'acide cyanhydrique, il est bon d'ajouter à l'eau du flacon de pression une petite quantité de solution de permanganate, qui détruit l'acide cyanhydrique.

2) *Hyposulfite et sulfocyanures.*

Le dosage d'hyposulfites et de sulfocyanures mélangés a été, jusqu'à présent, très compliqué et très peu exact. Le procédé à décrire repose sur l'observation suivante faite par l'auteur. Les combinaisons sulfocyanogénées, distillées avec l'acide chlorhydrique concentré, en présence de copeaux d'aluminium, se décomposent quantitativement en ammoniaque, hydrogène sulfuré et carbone.

(22) $$3\,KCAzS + 4\,Al + 18\,HCl = 3\,KCl + 2\,Al^2Cl^6 + 3\,AzH^4Cl + 3\,C + 3\,H^2S.$$

La réduction est tellement énergique que le groupe cyanogéné éprouve une décomposition complète, avec formation d'ammoniaque et dépôt de carbone graphitoïde. Le même procédé de réduction a été déjà recommandé par l'auteur (1) pour le dosage des hyposulfites.

(23) $$3\,Na^2S^2O^3 + 8\,Al + 30\,HCl = 4\,Al^2Cl^6 + 6\,NaCl + 9\,H^2O + 6\,H^2S.$$

(1) *Chem. Ind.*, **1898**, p. 377.

Comme le procédé de dosage des hyposulfites est identique au procédé de dosage des sulfocyanures, il ne sera pas décrit séparément.

3) *Sulfocyanures*.

On opère ici de la manière suivante. Tout d'abord, on jette dans le ballon distillatoire des petits rouleaux d'aluminium, qu'on prépare en roulant autour d'un crayon, de petites feuilles d'aluminium, de 20 centimètres de longueur et d'un demi-centimètre de largeur ; six petits rouleaux de ce genre suffisent pour une distillation. Soigneusement lavés après chaque distillation, ces petits rouleaux peuvent servir plusieurs fois. Après avoir introduit dans les récipients collecteurs, la solution d'iode, d'une part, et la solution d'hyposulfite, d'autre part, on s'assure que l'appareil ferme bien et on le remplit d'acide carbonique. On jette alors, dans le ballon distillatoire, la substance sulfocyanogénée et 100-200 centimètres cubes d'eau, et on a chauffé à ébullition. Lorsqu'on a affaire à des solutions sulfocyanogénées, on les concentre à ce volume.

Dans le liquide bouillant, on fait couler 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique tétra-normal. Comme le dégagement d'hydrogène est très vif, il faut chauffer avec précaution. Lorsque la réaction est devenue moins tumultueuse, on ajoute une nouvelle portion de 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, opération qu'on répète encore une ou deux fois avec 10 centimètres cubes d'acide. On peut reconnaître la fin de la réaction, en versant une petite quantité de solution iodée dans la première boule du deuxième récipient collecteur, boule dont le contenu est décoloré. Suivant les quantités en présence, la distillation est terminée au bout de 15-30 minutes.

Pendant l'opération, on fait traverser l'appareil d'un courant lent d'acide carbonique, de manière qu'il ne s'écoule pas, du flacon d'aspiration, plus de 15 litres d'eau en une demi-heure. Dans le premier tube à boules, qu'il faut refroidir, il se forme un léger dépôt de carbone, ce qui cependant n'a aucune influence sur l'exactitude de l'analyse (1).

Les essais suivants ont été faits avec une solution déci-normale de sulfocyanure de potassium, dont la richesse a été déterminée par le nitrate d'argent pur. La solution contenait 0,0097 gr. KCAzS par centimètre cube.

Essai 20. — 10 centimètres cubes KCAzS N/10, ébullition d'une demi-heure avec 50 c. c. HCl 4N et distillation en présence d'aluminium. Dans le deuxième et le troisième tube à boule :

31 c. c. I N/10 ; dans le dernier. . .	10,0 c. c. $Na^2S^2O^3$ N/10
Titré en retour	12,4 c. c. » »
Total	22,4 c. c. $Na^2S^2O^3$ N/10 = 11,2 c. c. I N/10

employé pour KCAzS 19,8 c. c. I N/10 à 0,00485 gr. KCAzS, prélevé 0,097 gr. KCAzS, trouvé 0,09602 gr. = 99 %.

Essai 21. — Comme l'essai 18. Employé pour KCAzS — 20,3 c. c. I N/10.

Prélevé 0,097 gr. KCAzS, trouvé 0,09843 gr. = 101,50 %.

Comme une faible erreur dans la prise d'essai de 10 centimètres cubes de solution de sulfocyanure peut fortement influencer le résultat du dosage, 40 centimètres cubes KCAzS N/10 *ont* été dilués à 200 centimètres cubes, en d'autres termes, il a été fait 200 c. c. KCAzS N/50.

Essai 23. — Prise d'essai de 50 c. c. KCAzS N/50 correspondant à 10 c. c. KCAzS N/10. Employé 10 c. c. I N/5 = 20 c. c. I N/10, prélevé 0,097 gr. KCAzS, trouvé 0,097 gr. = 100 %.

Le dosage du sulfocyanogène ne laisse donc rien à désirer, ni sous le rapport de l'exactitude, ni sous le rapport de la rapidité.

4) *Hyposulfites et sulfocyanures mélangés*.

Il fallait déterminer encore comment on pourrait doser les hyposulfites et les sulfocyanures mélangés. Après une série d'essais infructueux, le procédé suivant a été trouvé comme donnant des résultats fort satisfaisants.

On sait que les hyposulfites, chauffés avec du chlorure mercurique, sont complètement décomposés, avec formation de sulfure mercurique, tandis que les sulfocyanures sont simplement transformés en sulfocyanure mercurique très stable.

(24) $$Na^2S^2O^3 + HgCl^2 = HgS + Na^2SO^4 + 2\,HCl.$$

Cependant, comme toutes les combinaisons cyanogénées, le sulfocyanure mercurique ne résiste pas à l'acide chlorhydrique, qui se forme dans la décomposition de l'hyposulfite. Une petite portion du sulfocyanure mercurique se dédouble, avec formation de sulfure mercurique et dégagement d'une petite quantité d'acide sulfocyanhydrique. Les pertes en sulfocyanogène qui en résultent atteignaient jusqu'à 20 et 25 %. Il faut faire remarquer tout particulièrement qu'il n'y a pas formation d'acide cyanhydrique dans cette décomposition. Il est probable que le sulfocyanogène ne serait pas détruit, si on pouvait opérer la décomposition de l'hyposulfite dans une solution alcaline de chlorure mercurique, de manière à combiner l'acide chlorhydrique qui prend naissance. Une solution de chlorure mercurique dans le chlorure de magnésium se prête ici très avantageusement, dans cette solution l'oxyde de magnésium ne précipite pas l'oxyde mercurique, comme nous l'avons déjà vu dans le dosage des ferrocyanures. Un essai a montré que dans une solution de chlorure mercurique et de chlorure de

---

(1) Lorsqu'on soumet à l'analyse une grande quantité de sulfocyanure, il y a, parfois, entraînement d'une petite quantité d'acide sulfocyanhydrique, ce qui donne des résultats trop élevés. Mais en ajoutant à la solution du sulfocyanure, avant la distillation, une petite quantité de chlorure mercurique, on évite cette source d'erreur. On peut aussi, le dégagement d'hydrogène ayant commencé, introduire lentement le liquide sulfocyanogéné dans le ballon distillatoire.

magnésium, rendue alcaline par l'oxyde de magnésium, l'hyposulfite est complètement décomposé à chaud, tandis que dans la même solution, les combinaisons sulfocyanogénées ne sont pas détruites.

(25) $$Na^2S^2O^3 + HgCl^2 + MgO = HgS + 2\,NaCl + MgSO^4$$

Avec ce procédé, le dosage d'hyposulfites et de sulfocyanures mélangés devient très simple. On détermine d'abord la somme d'hyposulfites et de sulfocyanures, par distillation avec l'acide chlorhydrique, en présence d'aluminium. D'autre part, on fait bouillir, pendant dix minutes environ, une nouvelle prise d'essai avec une solution de chlorures de mercure et de magnésium, avec addition d'une petite quantité d'oxyde de magnésium, on laisse refroidir, porte à un volume déterminé et jette sur un filtre sec.

Dans une partie aliquote du filtrat, ne contenant plus que le sulfocyanogène à l'état de sulfocyanure mercurique, on détermine le sulfocyanogène, par distillation avec l'acide chlorhydrique sur l'aluminium. En présence de chlorure mercurique, la réaction est assez tumultueuse ; aussi faut-il chauffer avec précaution pour empêcher le liquide de déborder. Le dégagement d'hydrogène sulfuré ne se manifeste que peu à peu, après réduction de la majeure partie du chlorure mercurique à l'état de mercure métallique. Quoi qu'il en soit, même dans ce cas ci, on peut terminer un dosage de sulfocyanure en une demi-heure.

Voici, à ce sujet, quelques données analytiques.

Il a été fait usage, ici également, d'une solution déci-normale de sulfocyanure de potassium, dont : 1 c. c. = 0,0097 gr. KCAzS.

L'hyposulfite était en solution normale au vingtième, dont :

1 c. c. contenait 0.0079 gr. $Na^2S^2O^3$.

Employé pour le titrage direct à l'iode.

40 c. c. $Na^2S^2O^3$N/20 = 10 c. c. I N/5.

et = 20 c. c. I N/10.

D'après l'équation 23.

$$3\,Na^2S^2O^3 + 8\,Al + 30\,HCl = 4\,Al^2Cl^6 + 6\,NaCl + 9\,H^2O + 6\,H^2S$$
$$6\,H^2S + 12\,I = 12\,HI + 6\,S.$$

il faut, pour la distillation de l'hyposulfite avec l'acide chlorhydrique sur l'aluminium, 4 atomes d'iode pour 1 molécnle d'hyposulfite de sodium.

1 c. c. $Na^2S^2O^3$ N/20 = 2 c. c. I N/10 = 1 c. c. I N/5.

Pour déterminer le titre de l'hyposulfite par distillation avec l'acide chlorhydrique sur l'aluminium, on a porté. 40 c. c. $Na^2S^2O^3$ N/20 à 200 centimètres cubes.

Essai 25. — 50 centimètres cubes de cette solution, correspondant à 10 c. c. $Na^2S^2O^3$ N/20 = 0,079 gr. $Na^2S^2O^3$ ont été distillés, pendant une demi-heure, avec 50 c. c. HCl 4 N sur l'aluminium.

Dans les deuxième et troisième tubes à boules, se trouvaient 30 c. c. I N/10.

Dans le quatrième	10,0 c. c. $Na^2S^2O^3$ N/50
Titré en retour.	10,2 c. c. » »
Ensemble	20,2 c. c. $Na^2S^2O^3$ N/20 = 10,1 I N/10

On a donc employé pour $Na^2S^2O^3$, 19,9 c. c. I N/10 à 0,00395 $Na^2S^2O^3$.

Prélevé 0,079 gr. $Na^2S^2O^3$, trouvé 0,0786 gr. = 99,5 %.

Essai 26. — 100 centimètres cubes de la même solution = 20 c. c. $Na^2S^2O^3$ N/20 = 0,158 gr. $Na^2S^2O^3$ ont été distillés comme dans l'essai précédent et il a été consommé 40,1 c. c. I N/10.

Essais pour séparer les sulfocyanures et les hyposulfites

Prélevé, 0,158 gr., trouvé 0,1584 = 100,2 %.

Essai 27. — 20 c. c. KCAzS N/10 + 20 c. c. $Na^2S^2O^3$ N/20 ont été portés à 200 centimètres cubes.

a) *Dosage de l'hyposulfite.*

50 centimètres cubes de cette solution = 10 c. c. KCAzS et 10 c. c. $Na^2S^2O^3$ N/10 = 0,079 gr. KCAzS et 0,097 gr. $Na^2S^2O^3$ ont été traités comme dans l'essai 27.

Employé pour KCAzS + $Na^2S^2O^3$ . . .	40,10 c. c. I N/10
A déduire pour KCAzS, d'après *b* . . .	20,15 c. c. »
Donc, employé pour $Na^2S^7O^3$.	19,95 c. c. I N/10 à 0,00315 gr. $Na^2S^2O^3$

Prélevé 0,079 gr. $Na^2S^2O^3$, trouvé 0,0788 gr. — 99,75 %.

b) *Dosage du sulfocyanure.*

100 centimètres cubes de solution ont été traités avec $HgCl^2$ + MgO, comme en 27 a, portés à 200 centimètres cubes et filtrés.

100 centimètres cubes de cette solution = 10 c. c. KCAzS = 0,097 gr. KCAzS ont consommé, pour KCAzS, 20, 15 c. c. I à 0,00485 gr. KCAzS.

Prélevé 0,097 gr. CKAzS, trouvé 0,09773 gr. = 100,75 %.

Dosage de l'hyposulfite et du sulfocyanure

Essai 29. — 40 c. c. KCAzS N/10 + 40 c. c. $Na^2S^2O^3$ N/20 ont été portés à 200 centimètres cubes ; 50 c. c. = 10 c. c. KCAzS N/10 + 10 c. c. $Na^2S^2O^3$ N/20 ont été soumis à la distillation.

La théorie exige 40 c. c. I N/10 ; il a été employé 40,2 c. c. I N/10.

Trouvé 100,5 %.

Dosage du sulfocyanure seul, après destruction de l'hyposulfite

Essai 30 [1]. — 40 c. c. KCAzS N/10 + 40 c. c. $Na^2S^2O^3$ N/20 ont été bouillis, pendant 12 minutes, avec 50 c. c. $HgCl^2$ N/10 et 0,5 gr. MgO. Après refroidissement, le volume a été porté à 200 centimètres cubes, le liquide a été filtré et la moitié 100 c. c. = 20 c. c. KCAzS en a été distillée.

Employé 40,2 c. c. I N/10, au lieu de 40 centimètres cubes qu'exige la théorie.

Trouvé 100, 5 %.

Ces analyses montrent que le procédé peut être rangé parmi les méthodes analytiques les plus rigoureuses. Les légères différences de 0,5 % sont dans les limites des erreurs de lecture. Il convient de faire remarquer encore qu'une analyse complète d'hyposulfites et de sulfocyanures mélangés peut être terminée au bout de 1 1/2 heure.

IV. — Influence de combinaisons sulfurées et cyanurées, de même que de cyanures alcalins en présence de combinaisons du fer, sur le dosage du ferrocyanogène.

Il reste à prouver encore que la présence de sulfures, d'hyposulfites, de sulfocyanures, ainsi que celle d'oxydes ferreux et ferrique en présence de cyanures libres, ne gêne pas la détermination des combinaisons ferrocyanurées. En ce qui concerne les sulfures, il est clair qu'ils sont détruits par l'ébullition avec le chlorure de magnésium, opération qui, dans le dosage du ferrocyanogène, précède toujours la décomposition par le chlorure mercurique. Mais, dans ce cas, les hyposulfites sont décomposés, pendant l'ébullition avec le chlorure mercurique, et il y a formation de sulfure mercurique. Il s'agissait alors de voir si le sulfure mercurique exerce une action désavantageuse, pendant la distillation. Si tel était le cas, on pourrait éliminer par filtration le sulfure mercurique provenant de l'hyposulfite, ce sulfure devant se trouver dans le précipité d'oxyde ferrique, qui se forme par décomposition des combinaisons ferrocyanurées par le chlorure mercurique. Mais comme les sulfocyanures ne sont pas décomposés par ébullition avec le chlorure mercurique en solution alcaline, il serait possible que, après élimination des autres combinaisons sulfurées, la présence de sulfocyanogène exerçât une action désavantageuse sur la distillation du cyanure mercurique avec l'acide chlorhydrique. On devait s'y attendre d'autant plus que les sulfocyanures, bouillis avec l'acide chlorhydrique, se décomposent partiellement. Et cette décomposition, bien que non accompagnée d'une mise en liberté d'acide cyanhydrique, donne naissance à des combinaisons sulfurées, qui seront retenues par le chlorure mercurique, à condition que ce réactif soit en grand excès.

Dans ces conditions, il a semblé nécessaire d'examiner de plus près les différents facteurs qui entrent ici en jeu, et il sera brièvement question ici des essais faits et des résultats obtenus.

Dans les essais suivants, il a été fait usage, pour simplifier les choses, d'une solution de ferrocyanure de potassium environ N/50.

Essai 31. — Fixation de K^4FeCAz^6 N/50.

a) 50 c. c. K^4FeCAz N/50 ont été décomposés par $HgCl^2$, et distillés avec HCl, employé	29,6 c. c. $AgAzO^3$ N/10
b) 50 c. c. K^4FeCAz N/50 ont été décomposés par $HgCl^2$ et distillés avec HCl ; employé	29,65 c. c. » »
Moyenne.	29,63 c. c. » »

pour 50 c. c. K^4FeAzC N/50.

1) *Ferrocyanure en présence de sulfures alcalins.*

Essai 32. — 50 c. c. K^4FeCAz^6 N/50 + 5 c. c. BaS N/4 + 5 c. c. NaOH 8 N + 30 c. c. $MgCl^2$. 3 N. Ebullition de 5 minutes, jusqu'à disparition de l'odeur de l'hydrogène sulfuré. addition de 100 c. c. $HgCl^2$ N/10, 15 minutes d'ébullition, distillation avec 45 c. c. HCl 4 N.

Employé 29,9 c. c. $AgAzO^3$ N/10, au lieu de 29,63 c. c. = 100,91 %.

Essai 33. — Fait comme le précédent.

Employé 29,5 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 99,56 %.

Essai 34. — Fait comme l'essai 32, avec cette différence qu'on a bouilli pendant 10 minutes, au lieu de 5.

Résultat : 29,8 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 100,58 %.

Essai 35. — Comme l'essai 34, 29,8 c. c. $AgAzO^3$ = 100,58 %.

Essai 36. — Comme l'essai 34, mais avec 20 c. c. BaS N/4.

Employé 29,7 c. c. $AgAzO^3$ = 100,24 %.

Dans un autre essai, on a fait agir sur le liquide, pendant l'ébullition avec le chlorure de magnésium, un courant d'acide carbonique, sans être arrivé à un résultat différent.

Dans tous ces essais, le filtrat présentait un léger trouble et se laissait difficilement titrer par la solution d'argent. Il est probable qu'une petite quantité de soufre était entraînée par la vapeur d'eau, soufre provenant de la présence de polysulfure dans le monosulfure de baryum. Plusieurs fois, il a été possible de reconnaître avec certitude de petits flocons de soufre dans le distillat. Comme une petite quantité de soufre se dissout certainement dans la soude caustique, il doit y avoir formation de sulfure et d'hyposulfite. Le premier gêne le titrage à l'argent par suite de la formation d'un léger trouble de sulfure d'argent ; le second augmente le volume de solution d'argent employé, parce qu'il se comporte vis-à-vis le nitrate d'argent comme le cyanure de potassium, et que l'hyposulfite d'argent est soluble dans un excès d'hyposulfite de sodium.

(1) Les essais 25-30 ont été faits avec une solution iodée N/5, évaluée ici, pour simplifier les choses, en solution N/10.

Comme il faut compter aussi avec la présence de soufre libre, lorsqu'il s'agit de matière épurante, on a essayé de retenir les combinaisons sulfurées par l'emploi d'une solution de chlorure mercurique plus concentrée, pour éviter de devoir séparer, avant la distillation, le résidu provenant de la décomposition du cyanure mercurique. Les essais 37 et 38 prouvent que cette tentative a complètement réussi.

Essai 37. — A été fait comme l'essai 32, mais on a fait bouillir, pendant 15 minutes, avec $MgCl^2$ et on a ajouté 100 c. c. $HgCl^2$ N/5.

Employé 29,65 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 100,07 %.

Essai 38. — Fait comme le précédent.

Employé 29,55 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 99,73 %.

Un autre moyen excellent consiste à traiter le distillat par le carbonate de plomb. A cet effet, on reçoit le distillat dans un ballon de 200 centimètres cubes, on y ajoute une petite quantité de carbonate de plomb, on mélange bien, remplit à la marque et jette sur un double filtre sec.

Les essais 39 et 40 ont été faits de cette manière.

Essai 39. — A été fait comme l'essai 32. 5 c. c. BaS N/4. 5 minutes d'ébullition après addition de $MgCl^2$, décomposition par 100 c. c. $HgCl^2$ N/10 et distillation.

Employé 29,65 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 100,07 %.

Essai. — Fait comme le précédent.

Employé 29,65 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 100,07 %.

Le distillat, traité par le carbonate de plomb, se laissait très bien titrer à l'argent.

2) *Ferrocyanure en présence d'hyposulfite.*

Trois essais ont été faits de la même manière que les essais 32-36, avec cette différence que le sulfure de baryum a été remplacé par l'hyposulfite de sodium, et ces essais ont donné, ici également, des résultats variables. L'emploi d'une quantité double de chlorure mercurique (essais 41-43), ainsi que le traitement du distillat par le carbonate de plomb (essai 44) ont cependant permis d'obtenir des résultats très satisfaisants.

Essai 41. — 50 c. c. $K^4Fe(CAz)^6$ + 10 c. c. $Na^2S^2O^3$ N/20. Ebullition avec 5 c. c. NaOH 8 N et 30 c. c. $MgCl^2$ 3 N, addition de 100 c. c. $HgCl^2$ N/10, ébullition de 15 minutes, distillation avec 45 c. c. HCl 4 N.

Employé 29,65 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 100,07 %.

Essai 42. — 29,6 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 99,9 %.

Essai 43. — 29,65 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 100,07 %.

Essai 44. — 100 c. c. $HgCl^2$ N/10, au lieu de 100 c. c. $HgCl^2$ N/5. Le distillat a été traité par le carbonate de plomb.

Employé 29,58 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 99,84 %.

3) *Ferrocyanure en présence de sulfocyanure.*

Pour ces essais, il a été fait usage d'une nouvelle solution centi-normale de ferrocyanure de potassium.

4,22 gr. $K^4Fe(CAz)^6$ $3H^2O$ ont été dissous dans un litre d'eau.

Dans deux distillations, on a employé 30,1 c. c. $AgAzO^3$ N/10 pour 100 c. c. de solution ferrocyanurée.

D'abord, on a fait une série de distillations avec l'acide chlorhydrique, après addition d'une solution déci-normale de sulfocyanure d'ammonium.

Toutes ces distillations ont donné des résultats trop faibles (Essais 45 et 46), La cause en a été trouvée dans l'acide chlorhydrique. Comme il a été dit déjà plus haut, une partie de sulfocyanure se décompose par ébullition avec l'acide chlorhydrique : il y a mise en liberté d'hydrogène sulfuré et précipitation de soufre, qui, à l'état naissant dans lequel il se trouve alors, se recombine avec une partie du cyanure mercurique et reforme du sulfocyanure mercurique. Admettant que l'acide sulfurique ne décomposerait pas le sulfocyanure mercurique, tout comme il ne décompose pas le cyanure mercurique, les distillations suivantes ont été faites avec cet acide (essais 47 et 48). Les résultats obtenus ont été tout à fait satisfaisants.

a) *Distillation avec l'acide chlorhydrique.* — *Essai* 45. — 100 c. c. $K^4Fe(CAz)^6$ N/100, correspondant à 30,1 c.c. $AgAzO^3$ N/10, et 10 c.c. AzH^4CAzS ont été additionnés de 5 c.c. NaOH 8N et 30 c.c. $MgCl^2$ 3N ; ébullition de 5 minutes, addition de 100 c. c. $HgCl^2$ N/10 chaud, 10 minutes d'ébullition et distillation avec 45 c. c. HCl 4 N.

Le distillat trouble a été traité par le carbonate de plomb, porté à 200 centimètres cubes et filtré. 100 centimètres cubes correspondant à 15,05 c. c. $AgAzO^3$ N/10 ont été prélevés pour le titrage.

Employé : 14.7 c. c. $AgAzO^3$, soit pour toute la solution 29,4 c. c. = 97,69 %.

Essai 46. — Employé : 29,2 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 97,03 %.

Quelques autres essais avec l'acide chlorhydrique, dans lequel on a employé une quantité double de chlorure mercurique pour la décomposition, ont donné 29,4 et 29,6 c. c. $AgAzO^3$ N/10, soit 97,69 et 98,30 %.

b) *Essais avec l'acide sulfurique.* — *Essai* 47. — Fait comme l'essai 46.

La distillation a été opérée avec 30 c. c. H^2SO^4 4 N.

Par l'addition de l'acide sulfurique, la solution de cyanure mercurique — chlorure de magnésium sulfocyanurée — se colorait en rouge par suite de la formation de sulfocyanure ferrique, Dans la distillation avec l'acide chlorhydrique, la teinte rouge du sulfocyanure ferrique ne s'est manifestée qu'une seule fois et cela très faiblement.

Employé : 15 c. c. $AgAzO^3$ N/10, soit pour toute la liqueur 30 c. c. = 99,66 %.

Essai 48. — Fait comme l'essai précédent.

Employé : 30,1 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 100 %.

Il résulte de ces essais qu'en présence de combinaisons sulfocyanurées, la distillation de cyanure mercurique doit se faire par l'acide sulfurique, au lieu d'acide chlorhydrique, et qu'on obtient, dans ces conditions, des résultats exacts.

Les essais suivants sont destinés à prouver qu'en traitant le sulfocyanure mercurique par les acides, il n'y a pas entraînement d'acide cyanhydrique.

20 c. c. AzH^4CAzS N/10 ont été bouillis pendant 15 minutes avec 30 c. c. $MgCl^2$ 3N et 100 c. c. $HgCl^2$ N/10 et

Essai 49. — Distillés avec 60 c. c. H^2SO^4 4N.

Essai 50. — Distillés avec 30 c. c. H^2SO^4 4N.

Les gaz dégagés ont été recueillis dans la soude caustique.

Le distillat a été trouble ; il a été traité par le carbonate de plomb et filtré.

Dans les deux cas, ce distillat filtré donnait naissance à un trouble dès la première goutte de solution d'argent.

Il en résulte qu'il n'y avait point entraînement d'acide cyanhydrique.

Les essais 1, 2 et 3 du chapitre N prouvent ce qui suit :

Pour doser les ferrocyanures en présence de combinaisons sulfurées et sulfocyanurées, il faut avoir recours à l'acide sulfurique pour la distillation.

Lorsque le distillat contenant le cyanure est coloré, il faut le traiter par le carbonate de plomb, avant de procéder au titrage avec l'argent.

4. *Ferrocyanure en présence de cyanures alcalins.*

Les solutions suivantes ont été employées :

$K^4Fe(CAz)^6$ N/50. 50 centimètres cubes en consommaient 29,7 c. c. $AgAzO^3$ N/10.

KCAz N/10 : 40 centimètres cubes en nécessitaient 19,6 c. c. $AgAzO^3$ N/10.

Essai 51. — 50 c. c $K^4Fe(CAz)^6$ N/50 et 40 c. c. KCAz N/10 ont été distillés avec 5 c. c. $MgCl^2$ 3N.

Employé : 19,6 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 100 % KCAz.

Le résidu de la distillation a été additionné de 5 c. c. NaOH8N et de 25 c. c. $MgCl^2$ 3N, chauffé, traité par 100 c. c. $HgCl^2$ N/10 chaud, bouilli pendant 15 minutes et distillé avec 40 c. c. HCl 2N.

Employé : 29,7 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 100 % $K^4Fe(CAz)^6$.

Il restait à examiner encore un cas spécial. Dans l'analyse du cyanogène brut, il y a presque toujours de petites quantités de cyanures alcalins libres en présence, notamment de cyanure d'ammonium. S'il ne s'agit que de les doser à côté de combinaisons ferrocyanurées solubles, on procédera d'après les essais 51 et 52. Mais quand il faut doser les combinaisons ferrocyanurées insolubles, en présence de cyanures alcalins libres, on doit dissoudre les premières, en les traitant par la soude caustique. En ne prenant pas certaines précautions spéciales, les cyanures libres détermineront, dans ce cas, une source d'erreur et on obtiendra, selon les conditions en présence, des résultats trop faibles ou trop forts. Il y a trois cas possibles. Parmi les impuretés que contient la matière épurante, le soufre, les polysulfures et les hyposulfites peuvent agir sur le cyanure alcalin libre et donner naissance à des sulfocyanures.

$$NaCAz + Na^2S^x = NaCAzS + Na^2S^{x-1} \quad (27)$$

$$NaCAz + Na^2S^2O^3 = NaCAzS + Na^2SO^3. \quad (28)$$

S'il n'y a ni polysulfure ni hyposulfite en présence, ces deux combinaisons se produisent néanmoins, dans la désagrégation, aux dépens de la soude caustique et du soufre.

$$6\,NaOH + 6\,S = 3\,Na^2S^2 + Na^2S^2O^3 + 3\,H^2O \quad (29)$$

D'autre part, le cyanure alcalin libre peut, dans l'opération de la désagrégation, être transformé en ferrocyanure alcalin, par l'action de l'oxyde ferreux ou du sulfure ferrique. Si ces combinaisons ne sont pas en présence, elles peuvent néanmoins se produire par l'action, sur l'hydrate ferrique, du monosulfure ou du polysulfure de sodium, qui prennent naissance dans la désagrégation suivant 29.

$$NaS^5 + Fe^2O^3 = Na^2S^2O^3 + 2\,FeS + S \quad (30)$$

$$6\,NaCAz + FeS = Na^4Fe\,(CAz)^6 + Na^2S. \quad (31)$$

Les réactions représentées par les équations 27 et 28 auront pour conséquence des résultats trop faibles, celles de l'équation 31, des résultats trop forts. Mais on sera toujours dans l'incertitude, laquelle des deux réactions se manifeste, ou bien, si les deux ont lieu en même temps, laquelle des deux prédomine. Il s'ensuit que le résultat de l'analyse ne sera jamais uniforme. Un troisième cas possible est que la désagrégation lente laisse intacte une partie de cyanure libre. Cette partie est ensuite décomposée, d'après la réaction 1, dans le traitement au chlorure de magnésium, ce qui augmente encore l'incertitude du résultat analytique. Comme le cyanogène brut renferme souvent plus de 1 % de cyanure libre, tandis que sa teneur en bleu de Prusse oscille entre 4 et 12 %, le dosage du bleu est très fortement influencé par la manière de se comporter du cyanure libre dans l'opération de la désagrégation. L'erreur peut être de 8-25 % de bleu.

Pour éviter cette source d'erreurs, il est nécessaire d'éliminer complètement le cyanure libre, avant le traitement de la matière à la potasse caustique, ou bien d'opérer la désagrégation de telle manière que, seule, une des réactions représentées par les équations 27-31 puisse se produire. La première condition peut être facilement obtenue en triturant la masse (à supposer qu'elle soit solide), avant de la désagréger, avec une solution concentrée de chlorure de magnésium et d'évaporer à sec, au bain-marie, la bouillie obtenue. Dans ce cas, le cyanure libre est décomposé, avec mise en liberté d'acide cyanhy-

drique (Essais 51 et 52). D'autre part, pour obtenir la seconde condition, le moyen le plus simple consiste à transformer le cyanure libre en ferrocyanure de sodium. On y arrive en traitant la matière à cyanure libre par une combinaison ferreuse, avant de la désagréger avec la soude caustique.

Pour étudier la valeur de ce dernier procédé, les essais suivants ont été faits avec des mélanges de cyanure de potassium pur et de ferrocyanure de potassium pur, en présence d'hydrate ferreux d'une part, d'hydrate ferrique d'autre part.

Pour ces essais, il a été fait usage de $K^4Fe(CAz)$ N/100 et de NaCAz N/10.

100 c.c. $K^4Fe(CAz)^6 . 3H^2O$ N/100, additionnés de $HgCl^2$ et distillés, consomment 30,1 c c. $AgAzO^3$ N/10 = 0,4234 gr. $K^4Fe(CAz)^6 . 3H^2O$.

20 c. c. NaCAz N/10 titrés directement consomment 9,8 c. c. $AgAzO^3$ N/10.

Un mélange des deux solutions, dans le rapport indiqué, consomme, par conséquent, 39,9 cc. $AgAzO^3$ N/10.

Essai 54. — 100 c. c. $K^4Fe(CAz)^6 . 3H^2O$ N/100 + 20 c. c. NaCAz N/10 ont été distillés avec 30 c.c. $MgCl^2$ = 9,8 c.c. $AgAzO^3$ N/10 = 100 % NaCAz. On a ajouté ensuite 5 c.c. NaOH 8N, après quoi on a chauffé, décomposé par 100 cc. $HgCl^2$ N/10 bouillant et distillé avec HCl.

Employé : 30,1 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 100 % $K^4Fe(CAz)^6 . 3H^2O$.

5. *Ferrocyanure et cyanure alcalin en présence d'hydrate ferreux.*

Essai 55

100 c.c. $K^4Fe(CAz)^6$	correspondant à	30,1 c.c. $AgAzO^3$ N/10
+ 20 c.c. NaCAz	»	9,8 c.c. » »
	Ensemble	39,9 c.c. $AgAzO^3$ N/10

ont été additionnés de 5 c.c. NaOH 8N, et, dans le mélange, on laissa couler lentement, en agitant, 20 c.c. $FeSO^4$ environ N/10. Il y avait formation d'un précipité vert sale de $Fe(OH)^2$, qui se dissolvait immédiatement et ne restait définitivement qu'après l'introduction de la presque totalité du sulfate ferreux. La solution a été portée à l'ébullition. La couleur de l'excès de $Fe(OH)^2$ précipité passait du vert sale au noir intense. Le liquide a été introduit dans le ballon distillatoire et distillé avec 40 c. c. $MgCl^2$ 3N. Le distillat était entièrement exempt d'acide cyanhydrique ; il n'y avait donc plus de cyanure de sodium en solution.

Le résidu de la distillation a été additionné de 140 c.c. $HgCl^2$ N/10 chaud, chauffé pendant 5 minutes et distillé avec 60 c. c. HCl 4N.

Employé : 39,9 $AgAzO^3$ N/10 = 100 % cyanogène total.

Il s'ensuit que l'hydrate ferreux vert a transformé tout le cyanure de sodium en ferrocyanure.

Si on avait employé de l'hydrate ferreux noir, précipité en liqueur bouillante, on aurait obtenu des résultats inexacts. Seul l'hydrate vert, et point l'oxyde ferreux noir, agit rapidement et quantitativement sur les cyanures alcalins.

Un second essai a donné les mêmes résultats.

6. *Ferrocyanure et cyanure alcalin en présence d'hydrate ferrique.*

a) *En liqueur alcaline, après addition de soude caustique.*

Essai 56

100 c.c. $Kz^4Fe(CAz)^6$ N/100	correspondant à . .	30,1 c.c. $AgAzO^3$ N/10
+ 20 c.c. NaCAz N/10	» . . .	9,8 c.c. » »
	Ensemble	39,9 c.c. $AgAzO^3$ N/10

ont été additionnés de 5 c.c. NaOH 8N et on a laissé couler dans le mélange, lentement et en agitant, 20 c.c. de Fe^2Cl^6 N/10 neutre.

Chaque goutte de chlorure ferrique donnait naissance à un précipité bleu foncé, mais qui devenait immédiatement rouge brun. Il ne se dissolvait pas. La solution a été distillée avec 40 c. c. $MgCl^2$ 3N.

Employé : 9,8 c. c. $AgAzO^3$ N/10 = 100 % NaCAz.

Le cyanure de sodium est donc resté intact, et il a été, dès lors, superflu de doser le ferrocyanure dans le résidu de la distillation.

b) *En liqueur neutre, sans addition de soude caustique.*

Essai 57. — 100 c. c. $K^4Fe(CAz)^6$ N/100 = 30,1 c. c. $AgAzO^3$ N/10 et 20 c.c. NaCAz N/10 = 9,8 c. c. $AgAzO^3$ N/10 ont été additionnés de 20 c. c. Fe^2Cl^6 N/10 neutre.

Au début, formation d'un précipité bleu, mais redevenant rouge.

Ce n'est qu'après que la moitié de la solution ferrique a été versée que le précipité bleu foncé devint permanent. La solution a été distillée avec 30 c. c. $MgCl^2$ 3N.

Employé : 9,3 c. c. $AgAzO^3$ N/10, au lieu de 9,8 = 94,39 % NaCAz.

Dès lors, 5,6 % NaCAz seulement ont été transformés en ferrocyanogène, et cela en bleu de Prusse.

Comme on s'y attendait, ces essais montrent que les cyanures alcalins en solution alcaline sont entièrement transformés en ferrocyanures alcalins par l'hydrate ferreux, tandis que l'hydrate ferrique n'est pas à même de se combiner aux cyanures alcalins, ni en solution alcaline, ni en solution neutre.

Tous les essais décrits permettent donc d'affirmer que le nouveau procédé analytique donne des résultats satisfaisants avec des solutions pures. Il reste à examiner jusqu'à quel point il est applicable au cyanogène brut. (*A Suivre*).

Sur un composant des masses de purification, le carbonyle ferrocyanure de fer

Par **M. M. Stoecker.**

(*Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, **1904**, p. 338.)

Mahla (*C. R.*, CIV, 992) a montré qu'on trouve, dans les masses de purification du gaz d'éclairage, une autre combinaison ferrocyanée que le bleu de Prusse. Cette découverte a immédiatement attiré l'attention sur les méthodes de dosage du ferrocyanure de fer et sur le rôle du nouveau produit dans la fabrication du ferrocyanure de potassium.

Sur le conseil de M. Bunte, j'ai entrepris l'étude des propriétés de ce composé et j'ai pu établir ainsi diverses données sur son mode de formation et sur sa transformation en combinaisons cyanogénées plus simples.

En 1887, J.-A. Muller (*Bull. Soc. Ch*, **1884**, 449) publiait un mémoire sur une nouvelle classe de composés du ferrocyanure, composés qu'il avait obtenus comme produits intermédiaires de la fabrication du ferrocyanure de potassium. Le procédé usité était celui de Muller et Ortlieb (*O. ch.*, *ges.*, *Ber.*, XXII, III); il consiste à faire passer dans un tube chauffé au rouge des vapeurs de triméthylamine : les produits de décomposition, acide cyanhydrique, cyanure d'ammonium et carbures d'hydrogène traversent des appareils d'absorption renfermant de l'acide sulfurique, afin de récupérer l'acide cyanhydrique du cyanure d'ammonium. Les gaz sont alors absorbés par une solution alcaline d'hydrate de protoxyde de fer. On obtient ainsi un mélange de bleu de Prusse et d'une combinaison ferrocyanée violette. La différence des solubilités dans l'alcool permit à Muller d'isoler le sel de potassium de cette combinaison. L'analyse de la substance sèche le conduisit à la formule $K^3FeCOCy^5$ et Muller lui donna le nom de carbonyle ferrocyanure de potassium. Chauffé à l'abri de l'air, il dégage 8,33 °/₀ d'oxyde de carbone ; la théorie indique 8,47 °/₀. Muller attribua à ce composé la formule :

```
   /CO
Fe<  |
   \Cy⁵ ≡
```

Friedel vit dans l'existence du nouveau produit la justification des formules qu'il avait proposées :

```
           CAzH                            CAzH
            |                               |
HAzC —/‾‾‾‾‾‾‾\— CAzH          HAzC —/‾‾‾‾‾‾‾\— CAzH
HAzC —\_______/— CAzH          HAzC —\_______/— CAzH
            |                               |
           CAzH                             CO
```

En 1888, Mahla publia son travail sur un nouveau cyanure de potassium et de fer retiré des masses de purification du gaz et lui attribua, sans connaître évidemment la mémoire de Muller, la formule K^3FeCy^5.

Dans un autre travail, Muller (*Berl.*, *Ber.*, XXII, III) décrit une nouvelle méthode de préparation du carbonyle ferrocyanure à partir du mélange Lamming. A partir du sel de potassium il prépara les sels de sodium, d'argent, d'urane, de cobalt, de cuivre et de fer.

Un an après, Gasch (*Journ. f. Gasb. u. Wasservers*, **1890**, 304) signale, dans les masses de purification, un produit violet qu'il n'a pas étudié plus; il s'agit évidemment du composé de Muller.

En 1898, Muller (*C. R.*, CXXVI, 1421) parvint à préparer synthétiquement le carbonyle ferrocyanure de potassium en chauffant une solution de ferrocyanure dans une atmosphère d'oxyde de carbone. Il trouva :

A la température ordinaire	1/4 °/₀	transformé au	bout de 30	jours
A 60°-65°.	4 °/₀	»	»	»
A 130°.	90 °/₀	»	»	48 heures

La réaction s'effectue suivant l'équation :

$$K^4FeCy^6 + CO + 2\,H^2O = K^3FeCOCy^5 + AzH^3 + HCOOK.$$

En outre, Muller (*Bull. Soc. Ch.*, **1899**, 475) a indiqué une méthode de séparation du ferrocyanure et du carbonyle ferrocyanure basée sur la solubilité du sel de plomb de l'acide carbonyle ferrocyanhydrique.

Un brevet (D. R. P. 112217) a indiqué un mode de préparation des composés cyanogénés et ferrocyanurés à partir des eaux-mères de la fabrication du ferrocyanure des masses de purification du gaz, mais ce procédé ne paraît pas être entré dans la pratique.

En 1902, Wiss (*Zeits. f. Farben und Textil und Farbenchemie*, **1902**, 474) a publié un mémoire sur ces combinaisons de carbonyle. Il signale le peu de stabilité des sels de fer et de potasse. Le composé violet exposé à la lumière solaire se transforme rapidement en bleu de Prusse. En solution aqueuse, le sel de potassium laisse dégager peu à peu de l'oxyde de carbone.

Deux autres travaux de Muller (*Bull. Soc. Ch.* (3) XXIX, 24), ont trait à l'action de l'oxyde de carbone sur les solutions de ferricyanure de potassium et de mangano, cobalti, chromi et platinocyanure de potassium. A 130°, sous l'action de l'oxyde de carbone, le ferricyanure de potassium donne du carbonyle ferrocyanure.

$$6\,K^3FeCy^6 + 7\,CO + 15\,H^2O = 6\,K^3FeCOCy^5 + 4\,HCO^2AzH^4 + 2\,AzH^4HCO^3 + CO^2.$$

Ce travail était achevé quand Muller a publié (*Bull. Soc. Ch.* (3), XXIX, 1158) une étude sur l'action des oxydants et du chlore sur le carbonyle ferrocyanure. Le carbonyle ferrocyanure résiste beaucoup mieux à l'oxydation que le ferrocyanure. Le persulfate de potassium, le permanganate, l'acide nitrique ne l'attaquent que lentement. En solution acide le permanganate agit avec formation de bleu de Prusse. On ne peut donc l'oxyder en une combinaison analogue au ferricyanure. Le chlore également ne donne qu'un ferricyanure et pas un carbonyle ferricyanure.

Récemment (*The gas. World.*, XXXIX, 55). J.-F. Smith s'est occupé de la formation des composés du carbonyle dans la fabrication du gaz et de leur préparation synthétique.

Pour étudier ces combinaisons, il était nécessaire d'en préparer d'abord une assez grande quantité à l'état pur.

On ne pouvait employer les masses de purification qui sont trop pauvres en ce produit. En employant le procédé de Mahla, — extraction à l'eau des masses et addition d'une solution concentrée de chlorure de fer — on n'obtient, avec un demi-kilogramme de produit, que des traces de précipité violet. La méthode de Gasch ne donna pas non plus de résultat.

Il ne semblait pas impossible que le produit cherché ne restât pas dans la masse de Lamming malgré l'extraction à l'eau. Pour vérifier ce point on suivit la marche de la fabrication du ferrocyanure et après extraction de la masse on reprit le résidu par de la chaux. Il devait, dans ce cas, se former du ferrocyanure et du carbonyle ferrocyanure de calcium, si tant est que ce dernier produit existât dans le mélange. La masse fut ensuite extraite à l'eau, on filtre, concentre et additionne d'une solution saturée de chlorure de calcium, pour précipiter le composé CaK^2FeCy^6. L'acide carbonyle ferrocyanhydrique ne forme pas ce sel double. La solution renferme un peu de CaK^2FeCy^6, du sulfocyanure et, éventuellement, du carbonyle ferrocyanure. En précipitant par le chlorure ferrique, on obtient un produit bleu violet. On redissout dans du carbonate de soude et par précipitation fractionnée, comme l'indique Mahla, on obtint finalement 0,5 gr. du composé violet à partir d'un kilogramme de mélange de Lamming. Ce poids n'est qu'approximatif, car le violet obtenu renferme de l'eau. Ce procédé ne permet donc pas de fixer la teneur du mélange Lamming en carbonyle ferrocyanure. De plus, la préparation ne peut s'effectuer qu'en grand.

M. G. Wiss de Mulhouse nous fournit d'assez grandes quantités de produit violet encore riche en bleu de Prusse. Ce produit est obtenu par précipitation du chlorure de fer des eaux-mères du ferrocyanure double de calcium et de potassium.

Le violet brut fut traité pour carbonyle ferrocyanure par quatre méthodes assez peu différentes.

On traite au bain-marie 200 grammes de violet broyé par une solution de carbonate de potassium, on filtre et on acidifie le filtratum à l'acide acétique, puis on précipite le ferrocyanure par de l'acétate de plomb. On laisse déposer dans l'obscurité, puis on filtre. Le filtratum qui renferme le carbonyle ferrocyanure, de l'acétate de plomb et de l'acide acétique est séparé en deux portions : *a*) On traite l'une par de l'acide sulfurique dilué pour précipiter le plomb et l'on filtre. On additionne le filtratum de chlorure ferrique, puis on dialyse.

Au bout de 4 jours et demi, on constata la formation de traces d'hydrate de fer provenant d'un début de décomposition et on interrompit l'essai. Le produit violet fut filtré, puis séché sur de la porcelaine poreuse. Il est préférable de filtrer sur un linge car les filtres ordinaires sont rapidement obstrués. Le violet ainsi préparé a tout à fait l'aspect de l'indigo.

L'analyse donna les résultats suivants :

	Substance employée	Fe^2O^3 trouvé	Calculé pour $FeCO\,(Az)^5.\,Fe$
I.	0,2629 gramme	46,7 %	59,2 % Fe^2O^3
II.	0,2492 »	46,7 »	
III.	0,2502 »	48,4 »	
IV.	0,22995 »	47,4 »	

Le quatrième échantillon avait été desséché durant 8 jours à 40°, sous une pression de 15 millimètres de mercure.

Pour déterminer le fer, on place la substance pesée dans un creuset de platine et on calcine. Pour déterminer le rapport du fer ferreux au fer ferrique, on traite le violet par une solution de potasse et on pèse l'hydrate de fer formé après l'avoir calciné. On trouva ainsi 18,2 % Fe‴. La teneur moyenne en fer total déduite des analyses précédentes est de 33,2 % Fe. La teneur en fer ferreux est donc de $33{,}2 - 18{,}2 = 15{,}0$ % Fe″ et le rapport du fer ferrique au fer ferreux est de $\frac{18{,}2}{15{,}0} = 1{,}21$, alors que la formule indique ce rapport égal à 1,000. Ce résultat s'explique par le fait qu'il est très difficile d'obtenir le violet exempt de toute impureté. On ne peut obtenir le violet anhydre car il se décompose déjà à une

température peu élevée, ainsi que Muller l'a aussi remarqué. La teneur moyenne de 32,3 % Fe correspond à $4H^2O$ environ par molécule.

b) La seconde portion du filtratum fut neutralisée par du carbonate de potasse, on sépare le carbonate de plomb par filtration, on ajoute une ou deux gouttes d'acide acétique pour neutraliser l'excès de carbonate, on concentre au bain-marie et on filtre de nouveau. On ajoute alors peu à peu de l'alcool à la solution concentrée et refroidie par de la glace. Le carbonyle ferrocyanure de potassium précipite en petits cristaux faiblement colorés en jaune. Pour le purifier on répète l'opération.

Le sel étant hydraté il faut le dessécher dans le vide avant de l'analyser. La teneur en eau de cristallisation n'est pas constante ; elle varie suivant les conditions de la précipitation. Mais on n'observe qu'un très faible abaissement de cette teneur après des semaines de dessiccation dans le vide.

On a effectué les déterminations suivantes sur deux échantillons provenant de deux précipitations différentes I et II.

I. — A. Détermination de l'eau par pesée

Substance employée	Eau trouvée	Eau %
0,7277 gramme	0,0718 gramme	9,87
0,6049 »	0,0681 »	11,25
0,6004 »	0,0676 »	11,25

B. Détermination par perte de poids dans le vide a 80° — 100°

1,0561 gramme	0,1146 gramme	10,85

II. Détermination par perte de poids dans le vide a 80° — 100°

0,8166 gramme	0,0285 gramme	3,49
0,18335 »	0,0084 »	4,57

Muller indique que le sel séché à l'air renferme 8,5 mol. d'eau de cristallisation et que dans l'air sec à la pression et à la température ordinaire, la teneur en eau s'abaisse à 2 %, ce qui ne concorde pas avec nos observations.

L'échantillon II fut analysé sec ; on obtint les résultats suivants :

Substance employée	Fe %	K %	CO %
0,17530 grammes	16,57 %	35,5 %	—
0,0715 »	16,22 »	35,77 »	—
0,1758 »	—	—	8,25 %
1,97825 »	—	—	7,47 »
1,3043 »	—	—	7,63 »
Calculé	16,9 »	35,48 »	8,4 »

La substance soigneusement séchée à 70°-80° sous 15 millimètres de mercure est pesée, additionnée d'acide sulfurique concentré, reprise par l'eau, puis on précipite le fer par l'ammoniaque. Dans le filtratum on dose le potassium à l'état de sulfate. Pour doser l'oxyde de carbone, on chauffe la substance à 300°, au bain de plomb, et on entraîne le gaz qui se dégage par un courant d'acide carbonique dans une burette de Schiff. Le résidu repris par l'eau donne avec le chrorure ferrique un abondant précipité de bleu de Prusse.

Une troisième méthode de préparation consiste à reprendre par la potasse, le violet préparé suivant *a*). La solution obtenue est précipitée par l'alcool.

Enfin on peut préparer le sel de potasse en traitant directement le violet brut par du carbonate de plomb. Dans ce but. on fait une pâte de deux composés avec de l'eau et on porte au bain-marie. Au bout de 24 heures, la réaction est à peu près terminée ; elle est plus rapide si l'on chauffe directement sur la flamme. On reprend par l'eau, on filtre, on additionne de potasse le filtratum jusqu'à réaction alcaline. Le plomb précipité, on filtre, on évapore et on précipite par l'alcool.

Le produit ainsi préparé donna à l'analyse les résultats suivants.

Trouvé	35,52 % K	18,15 % Fe	8,07 % CO
Calculé	35,48 »	16,9 »	8,4 »

La teneur en fer est trop forte, tandis que les résultats pour le potassium et l'oxyde de carbone sont satisfaisants. A partir de 100 grammes de violet brut, on obtint 25 grammes, puis après reprécipitation 17,5 gr. $FeCOCy^5K^3$. Cela correspond à une teneur de 20 % environ du produit brut en sel pur.

La préparation du carbonyle ferrocyanure de potassium pur était nécessaire pour étudier les méthodes de dosage en présence de ferrocyanure. Il s'agissait alors de savoir si les masses de purification renferment du carbonyle ferrocyanure et si la proportion en varie avec une proportion quelconque de cette masse.

Dans ce but on traita 10 grammes de mélange de diverses provenances par 50 centimètres cubes de potasse à 10 % pendant 17 heures. Le filtratum est précipité par de l'acétate de plomb, on filtre le ferrocyanure, puis on ajoute du chlorure ferrique. On laisse déposer plusieurs jours, puis on filtre et lave le violet.

On trouva ainsi :

Mélange provenant de	Sandan	:	Traces de carbonyle ferrocyanure
» »	Darmstadt		» »
» »	Karlsruhe		» »
» »	Cologne 1890		Beaucoup »
» »	Nantes		» »

Le mélange de Nantes nous avait été indiqué comme riche en violet par les mines de Buchsweiler. Le traitement à la potasse donne, avec les deux derniers mélanges, un résultat nettement différent de celui des autres, le liquide est très clair et filtre facilement. Ces masses sont alcalines et riches en sulfocyanure, ce qui indique une élimination incomplète de l'ammoniaque.

Dans beaucoup de cas il est important de connaître la proportion de carbonyle ferrocyanure car il constitue un ballast inutile pour la fabrication du ferrocyanure. Il fallait donc déterminer si ce sel est dosé en même temps que le ferrocyanure par les méthodes usuelles de Knublausch, Drehschmidt et Nauss. Ces deux composés sont si voisins que le fait était bien possible. Une série d'essais montra que c'était en effet le cas avec les méthodes de Knublausch et de Drehschmidt. Dans ce dernier cas c'était évident puisqu'on dosait le cyanogène total. On étudia comme il suit le procédé de Knublausch. On dissout 1,0419 gr. de carbonyle ferrocyanure de potassium dans 500 centimètres cubes d'eau distillée. La solution de sulfate de cuivre renfermait 12,5 gr. par litre. Le titrage fut fait en suivant exactement les indications de Knublausch. La fin de la réaction était facilement reconnaissable.

Détermination du titre de la solution de sulfate de cuivre

c. c. K^3FeCy^5CO	c. c. $CuSO^4$	c. c. K^3FeCy^5CO	c. c. $CuSO^4$
25,0	3,95	25,0	3,55
25,0	3,65	25,0	3,50
25,0	3,80		

Soit en moyenne 3,69 c. c. $CuSO^4$ pour 25 centimètres cubes $FeCy^5COK^3$, 1 centimètre cube $CuSO^4$ correspond à 0,014 gr. $FeCy^5COK^3$.

Filtration d'un mélange de K^3FeCy^5CO et de K^4FeCy^6

Détermination du titre en ferrocyanure de la solution de cuivre

c. c. $FeCy^6K^4$ à 4 gr.-litre	c. c. $CuSO^4$
25,0	6,9
25,0	6,2
25,0	6,4
Moyenne	6,5

c. c. $FeCy^6K^4$ +	c. c. $FeCOCy^6K^3$	c. c. $CuSO^4$	c. c. $CuSO^4$ correspondant à $FeCy^5COK^3$
25	25	9,9	3,4
25	25	10,15	3,65
25	25	9,8	3,3
		Moyenne	3,45

La valeur moyenne trouvée est de 3,45 au lieu de 3,69. Par la méthode de Knublausch on dose donc bien le total ferrocyanure + carbonyle ferrocyanure.

Muller a indiqué une méthode gravimétrique pour doser le carbonyle ferrocyanure en présence de ferrocyanure, mais son procédé est difficile, l'analyse dure 3 à 4 jours et n'est pas applicable en pratique.

Nous avons essayé de doser volumétriquement les deux composés. La méthode de Knublausch donne la somme du bleu et du violet. D'autre part, on peut précipiter le ferrocyanure par de l'acétate de plomb, filtrer, précipiter le plomb par l'acide sulfurique, filtrer de nouveau et titrer le carbonyle ferrocyanure par le sulfate de cuivre.

On mélangea 50 centimètres cubes de K^4FeCy^6 à 4 grammes au litre et 50 centimètres cubes de K^3FeCOC^5 à 1,041 gr. au litre. On précipite par une solution acétique d'acétate de plomb et on complète le volume à 150 centimètres cubes. On laisse déposer quelques heures et on peut alors filtrer facilement 75 centimètres cubes de liquide. On ajoute de l'acide sulfurique dilué, complète le volume à 100 centimètres cubes, filtre 50 centimètres cubes et titre par le sulfate de cuivre.

Les déterminations effectuées ainsi donnèrent des résultats erronés de 25 à 50 %.

Comme les résultats indiqués ci-dessous le montrent, cette méthode n'est donc pas applicable. La raison en est que le carbonyle ferrocyanure se décompose pendant ces opérations, la solution se colore en vert et dégage de l'oxyde de carbone.

Employé	c. c. $CuSO^4$	c. c. $CuSO^4$ pour le volume total	c. c. $CuSO^4$ théoriquement nécessaires
50 c. c. de chaque solution	0,95	3,80 erreur 48,7 %	7,4
» »	1,35	5,40 erreur 27,0 %	7,4

Dans les marchés de mélange de Lamming, les acheteurs signalent souvent que la masse contient des composés cyanés du fer qu'on dose lors de l'analyse comme bleu de Prusse et qui sont absolument sans valeur pour la fabrication du ferrocyanure de potassium. La facile décomposition du carbonyle ferrocyanure fait que les méthodes de séparation ne donnent pas de bons résultats. Les acheteurs ne veulent naturellement pas payer le violet. Il est certain, d'autre part, que pendant la fabrication le carbonyle ferrocyanure se transforme partiellement en produits utilisables. Si l'on ne tenait compte que du bleu, ce seraient les vendeurs qui seraient lésés ; l'analyse ne peut donc rien décider dans ce cas.

Une communication privée de G. Wyss nous donne une indication sur la teneur moyenne en violet brut. Elle est, d'après les résultats de plusieurs années, égale aux 3 $^0/_0$ de la teneur en bleu. Or, le violet brut doit renfermer 35 $^0/_0$ de violet pur. La teneur en violet est donc minime.

Smith (*The Gas World*, XXXIX, 55) dit que lorsqu'on emploie des solutions alcalines d'hydrate d'oxydule de fer, la proportion de combinaison carbonylée peut varier de 0 à 5 $^0/_0$ du ferrocyanure. Si l'on emploie de l'oxyde ferrique, on peut en trouver jusqu'à 15 $^0/_0$. L'auteur n'indique pas comment il a obtenu ces chiffres qui sont contradictoires avec les résultats de Wyss et avec les miens.

Enfin la question se pose de la présence et du mode de formation du carbonyle ferrocyanure dans les masses de purification. Smith a fait une série d'essais pour y répondre. D'après la synthèse de Muller, il n'était pas impossible que ce composé se formât dans la masse même, par action de l'oxyde de carbone sur le ferrocyanure d'ammonium ou par réaction entre l'acide cyanhydrique ou le cyanogène et l'oxyde de carbone sur l'oxyde de fer ou le sulfure de fer.

Le violet pouvait aussi se former par action de l'oxyde de carbone sur le bleu de Prusse. Smith a essayé de prouver cette possibilité en dirigeant de l'oxyde de carbone dans une solution aqueuse de ferrocyanure maintenue à la température des purificateurs. Les résultats furent négatifs.

Ils sont en contradiction directe avec ce que dit Muller (*C. R.*, CXXVI, 1421) qui a ainsi transformé en 30 jours un quart $^0/_0$ du ferrocyanure employé. L'oxyde de carbone n'agit pas non plus sur les solutions alcalines de protoxyde de fer. Smith conclut de ses expériences que le carbonyle ferrocyanure ne se forme pas dans les purificateurs mêmes. Pour voir en quel endroit de la fabrication ce composé se produisait, il a d'abord examiné les eaux ammoniacales sans y trouver trace de carbonyle ferrocyanure, tandis que le mélange placé ensuite en renfermait. Il remplaça alors la solution alcaline d'hydrate de protoxyde de fer par de l'acide sulfurique dilué. Après un laps de temps suffisant, il fit bouillir un échantillon de ce liquide. Il s'y produisit d'abord une coloration pourpre, puis il se déposa peu à peu un précipité qui passa lentement au violet. Le liquide renfermait de l'ammoniaque. Smith en déduit que le composé carbonylé existe dans le gaz même sous forme de carbonyle ferrocyanure d'ammonium. Et il a pu le préparer synthétiquement en dirigeant un mélange d'ammoniaque, d'acide cyanhydrique, d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau ou d'ammoniaque, d'acide cyanhydrique et de gaz d'éclairage sur du fer métallique chauffé à 100°-140°. La présence d'ammoniaque est en tous cas nécessaire. — Il est surprenant que Smith ait trouvé le carbonyle ferrocyanure en si fortes quantités. Il n'indique malheureusement pas comment il l'a séparé du ferrocyanure. A mon avis, le composé n'a pu se trouver en pareille proportion, sans quoi il aurait forcément passé dans l'extrait aqueux.

De nos essais, il résulte aussi que la présence d'ammoniaque est indispensable à la formation du carbonyle ferrocyanure. Nous avons dirigé de l'oxyde de carbone et du cyanure d'ammonium sur de l'oxyde ferrique partiellement saturé d'acide sulfhydrique ; on constata facilement la formation de carbonyle ferrocyanure.

Voici les conclusions que nous tirons de nos recherches :

Par les méthodes usuelles, on dose la somme du bleu de Prusse et du violet. Ce fait est indifférent pour la mise en valeur des masses de purification, en effet :

1° La proportion de violet est très faible ;

2° Il se transforme facilement en ferrocyanure, et cela a lieu pendant la fabrication du ferrrocyanure.

Les dernières eaux-mères de cette fabrication renfermant encore beaucoup de ferrocyanure, du carbonyle ferrocyanure et une série d'autres sels, peuvent être précipitées par le chlorure ferrique. On filtre et le précipité est traité pour ferrocyanure par la méthode de Lindemann :

On mélange la masse avec une solution alcaline, on filtre, on évapore le filtratum à sec et on fond le résidu avec du fer pulvérisé. Ce procédé n'est pas usité dans l'industrie à ma connaissance.

CORPS GRAS

Sur le dédoublement fermentatif des corps gras.

Par **M. E. Hoyer.**

(*Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. XXXVII, p. 1436.)

Deuxième mémoire.

Au mois de novembre 1902, W. Connstein, E. Hoyer et H. Wartenburg publiaient ici-même (1) leur première communication sur le dédoublement fermentatif des corps gras. Pendant les deux années écoulées, la question a surtout été étudiée au point de vue industriel.

Après nombre de recherches sur une grande échelle, on a réussi à élaborer un procédé technique pour le dédoublement des corps gras, procédé susceptible d'entrer en concurrence avec les procédés déjà connus et qui a été adopté dans nombre de savonneries et de fabriques chimiques. Une série de publications dans des journaux spéciaux montre amplement les avantages qu'offre le nouveau procédé.

Cependant le procédé a aussi été étudié au point de vue scientifique, bien que les préoccupations industrielles fussent toujours mises au premier plan.

I. — Expériences effectuées en vue d'isoler l'enzyme.

L'effort principal a porté, bien entendu, sur la préparation de l'enzyme à l'état pur, soit sur le moyen d'augmenter autant que possible la proportion de principe actif dans les extraits de graine de ricin.

Cet effort a été tenté dans le but de répondre aux desiderata industriels suivants :

1° Effectuer une saponification autant que possible intense et rapide avec un minimum de substance solide ;

2° Rendre la séparation de l'émulsion en acides gras et eau de glycérine aussi complète que possible ;

3° Obtenir les acides gras à l'état aussi pur que possible, c'est-à-dire, exempts de substances étrangères.

Les expériences effectuées dans cette voie peuvent être divisées en deux groupes : celles ayant pour obtenir l'enzyme à l'état dissous et celles ayant pour but d'isoler l'enzyme ou de l'enrichir par un moyen mécanique.

Comme matière première, on a employé exclusivement de la graine de ricin, car bien que les ferments lipolytiques soient assez répandus dans le règne végétal, la graine de ricin reste — du moins jusqu'à présent — la matière première la moins coûteuse et la plus accessible.

A. — Expériences ayant pour but d'obtenir le ferment en solution (2)

De nombreuses expériences ont tout d'abord été faites en vue d'extraire de la graine décortiquée et dégraissée au moyen d'un dissolvant approprié — eau, solution de sel marin, solution de glycérine de différente concentration et à différentes températures — le principe dédoublant les corps gras. Nous avons toujours obtenu un liquide qui, à l'état filtré, était complètement inactif, et un résidu dont le pouvoir dédoublant était fortement réduit. La méthode que Buchner a employée pour extraire le suc de la levure, n'a pas donné non plus de résultat positif. Le procédé de Buchner est basé, comme on sait, sur la supposition que l'enzyme qui détermine la fermentation alcoolique se trouve à l'état dissous à l'intérieur de la cellule de levure très difficile à désagréger. En broyant la levure avec de la terre d'infusoire, les cellules sont déchirées, et l'enzyme peut être séparé sous forme d'une solution aqueuse par une forte pression. Les parois cellulaires de la graine de ricin peuvent être déchirées par un simple broyage. On obtient ainsi une masse qui, grâce à sa forte teneur en huile, a la consistance d'une pommade. Soumise à la pression dans une presse de Buchner, cette masse fournit toujours une huile de ricin plus ou moins trouble et dont le pouvoir dédoublant est tout à fait insignifiant. Les tourteaux frais conservent par contre intactes les propriétés lipolytiques de la graine non exprimée. Je reviendrai plus loin sur l'huile qui s'obtient par ce procédé.

B. — Expériences ayant pour but d'isoler l'enzyme de la graine de ricin par la voie mécanique

La séparation mécanique la plus élémentaire est celle qui peut être effectuée par la main d'homme. Dans l'hypothèse que, dans la graine, la distribution de l'enzyme pourrait ne pas être uniforme, de la graine faiblement germée et décortiquée a été dédoublée et les cotylédons adhérents aux germes, ainsi que les cotylédons opposés ont été recueillis et épuisés séparément. De même on a épuisé séparément la graine fortement germée et débarrassée des germes et décortiquée, et les germes préalablement dégraissés. Avec les extraits ainsi obtenus, on a effectué des expériences de dédoublement de l'huile de ricin.

(1) *Berichte d. d. Chem. Ges.*, t. XXXV, p. 3988 [**1902**] ; *Moniteur Scientifique*, 740e l. août **1903**, p. 545.

(2) Cette partie du travail a été plus spécialement étudiée par notre collaborateur H. Wartenberg dont nous déplorons la mort prématurée.

Expérience n° 1

0,1 gr. de graine pulvérisée a été broyé avec 10 centimètres cubes d'huile de ricin et 10 centimètres cubes d'une solution contenant 2 % d'acide acétique et 1 % de chloral hydraté.

Dédoublement	Cotylédons		Graine fortement germée	
	Sans germes	Avec germes	Sans germes	Germes
Après 24 heures	51 %	40 %	3 %	1 %

Il résulte de cette expérience que, pendant la germination, l'enzyme est moins actif dans le cotylédon attaché au germe que dans le cotylédon isolé. On peut donc de cette manière déjà séparer la graine en deux moitiés d'inégale activité, fait très intéressant au point de vue biologique, mais dépourvu de valeur au point de vue industriel.

La graine fortement germée, ainsi que le germe, ne renferme presque plus d'enzyme, c'est-à-dire que, dans le processus vital de la germination, l'enzyme dédoublant l'huile de ricin disparaît au fur et à mesure que celle-ci est utilisée pour la croissance du germe.

Un autre point de repère dans l'étude de cette question réside dans le fait que l'huile trouble obtenue en soumettant la graine de ricin à une haute pression, renferme toujours une certaine quantité de ferment actif. Par suite de la grande viscosité de l'huile de ricin, ce trouble ne se dépose que très lentement. Mais en étendant l'huile de ricin de sulfure de carbone ou d'éther, on obtient une poudre fine possédant un pouvoir dédoublant très accentué.

Expérience n° 2, du 7 novembre 1902.

50 grammes d'huile de ricin fraîchement pressée et trouble ont été mélangés avec 10 centimètres cubes d'une solution contenant 2 % d'acide acétique et 1 % de chloral hydraté.

Dédoublement au bout de 24 heures. . . . . 75 %

Cette expérience a suggéré l'idée de traiter la graine de ricin moulue par une grande quantité d'huile, de soumettre le mélange à la presse hydraulique et de répéter plusieurs fois cette opération dans le but d'extraire autant que possible le principe actif.

Expérience n° 3, du 28 novembre 1902.

200 grammes d'huile de coton et 100 grammes de graine de ricin décortiquée et dégraissée (= 50 % en poids de l'huile employée) ont été broyés pendant une demie heure avec 100 grammes de sable et le mélange a été exprimé dans une toile fine. L'huile trouble obtenue a été examinée comme il suit :

a) L'huile a été mélangée avec 20 % de son poids d'une solution à 2 % d'acide acétique. Dédoublement obtenu après 3 heures, 81 %.

b) L'huile a été mélangée avec 5 fois son poids d'huile de coton et 20 % d'une solution à 2 % d'acide acétique. Dédoublement obtenu après 20 heures, 82 %.

En filtrant l'huile et l'additionnant ensuite d'eau acidulée, aucun dédoublement ne s'est produit. 0,1 gr. du dépôt blanc recueilli sur le filtre a été traité par 10 grammes d'huile de ricin et 2 centimètres cubes d'acide acétique à 2 %.

Dédoublement après 16 heures. . . . . 70 %
» 48 » . . . . 80 »

Il va de soi que l'opération ne peut être poursuivie que tant que l'huile passe trouble. Après plusieurs opérations, le résidu de graine est formé par des particules grossières qui n'ont qu'un très faible pouvoir dédoublant.

A la place de l'huile, on peut aussi employer de l'eau acidulée pour extraire le principe actif de la graine de ricin. L'effet est le même, sauf qu'au lieu d'une huile trouble, on obtient une émulsion d'aspect laiteux.

Expérience n° 4, du 19 février 1904.

33 grammes de graine décortiquée, mais contenant son huile, ont été broyés avec 80 centimètres cubes environ d'acide acétique à 0,1 %, et l'émulsion obtenue a été pressée à travers un linge fin. Le résidu a de nouveau été broyé avec de l'eau acidulée, exprimé, etc. L'opération a été répétée 6 à 7 fois. En tout, on a employé 540 centimètres cubes d'acide acétique. Le lait ainsi obtenu a été mélangé avec 900 grammes d'huile de lin. La quantité de graine constituait donc 3,6 %, la quantité d'eau, 60 % du poids de l'huile de lin.

Dédoublement après 24 heures. . . . . 79 %

Le résidu renfermait 26 % de la matière sèche de la graine. Malgré l'extraction réitérée, ce résidu contenait encore une certaine quantité de principe actif. Dans une expérience, le dédoublement effectué en 24 heures s'est élevé à 12 % de l'huile employée.

Expérience n° 5, du 22 février 1904.

Pour éviter l'emploi répété de la presse, on a cherché à séparer par le centrifuge l'émulsion qui se forme lorsqu'on broie la graine avec l'acide acétique étendu. On obtient dans ces conditions une couche

supérieure formée par une émulsion blanche et ressemblant à de la crème. Celle-ci a été mélangée en différentes proportions avec 100 grammes d'huile de lin et 30 grammes d'une solution à 0,25 % d'acide acétique.

Emulsion ajoutée	Dédoublement obtenu		
	Après 1 jour	Après 2 jours	Après 5 jours
10 %	54,0 %	74 %	86 %
15 »	76,0 »	87 »	—

L'eau trouble qui s'écoule du centrifuge, ne contient pas de ferment dédoublant, mais le résidu solide en contient. Une quantité considérable de matières albuminoïdes de la graine est entrée en solution, ce qui rend possible d'éliminer, par l'action de l'eau acidulée, certaines substances inactives de la graine et d'augmenter ainsi dans celle-ci la proportion relative de ferment.

On a aussi cherché à séparer les différentes parties de la graine suivant leur densité par suspension dans différents solvants.

Lorsqu'on met en suspension la graine pulvérisée dans l'éther ou dans une huile fluide, comme l'huile de coton, par exemple, les restes des cosses se déposent les premiers ; viennent ensuite des particules grossières de la graine et finalement une masse très fine. En répétant plusieurs fois l'opération, on peut isoler 3 ou 4 fractions de densité différente, mais qui ne diffèrent que très peu entre elles par leur pouvoir dédoublant. La fraction supérieure et la plus fine est en même temps la plus riche en ferment, la fraction de fond est la plus pauvre. La séparation nette des fractions n'est pas possible par cette méthode et, en définitive, on arrive tout au plus à obtenir une fraction un peu enrichie en ferment à côté d'un résidu un peu plus pauvre (1). Comme l'opération implique une certaine perte de principe actif, l'extraction de celui-ci par voie mécanique n'offre aucun avantage au point de vue industriel.

II. — Le broyage de la graine.

Une longue série d'expériences a été instituée en vue d'élucider la question de savoir, si le broyage plus ou moins prolongé de la graine exerce une influence sur l'intensité du dédoublement.

Il va de soi que, pour ces expériences, on a employé de la graine décortiquée, la pellicule dure qui entoure celle-ci troublant la marche de l'opération. Le broyage de la graine a été effectué en présence de quantités modérées d'huile ou d'eau acidulée, d'une part, pour faciliter le travail, d'autre part, pour éviter la surchauffe de la masse.

L'ensemble de ces expériences a démontré qu'au delà d'une certaine limite, le broyage ne produit qu'un effet peu appréciable qui n'est nullement en rapport du travail mécanique dépensé. Ce résultat concorde avec l'observation relatée plus haut, à savoir : que les cellules de la graine de ricin se laissent facilement déchirer, ce qui permet à l'enzyme de déployer rapidement son activité totale.

Expérience n° 6, du 9 novembre 1903.

50 grammes de graine décortiquée ont été broyés, une fois, avec 50 grammes d'huile de coton, une autre fois, avec 50 grammes d'acide acétique à 0,6 %. Des échantillons ont été prélevés de temps à autre pour l'expérience, et, dans chaque cas, 6,6 gr. de la masse broyée contenant 3,3 gr. de graine ont été émulsionnés avec 100 grammes d'huile de coton et 60 grammes d'acide acétique à 0,6 %.

Durée du broyage	Dédoublement effectuè après 24 h		Durée du broyage	Dédoublement effectué après 24 h.	
	Avec l'huile de coton	Avec l'eau acidulée		Avec l'huile de coton	Avec l'eau acidulée
5 minutes	78 %	78 %	25 minutes	81 %	84 %
10 »	78 »	83 »	30 »	87 »	84 »
15 »	81 »	83 »	45 »	—	84 »
20 »	80 »	83 »			—

L'addition de sable pendant le broyage ne favorise pas l'opération. Pour les besoins de l'industrie, un broyage rapide et énergique de la graine décortiquée est à recommander.

III. — Importance de l'acide ajouté.

Dans notre premier mémoire nous avons fait ressortir que la présence d'acide ou de sels acides était nécessaire pour le dédoublement des corps gras. « L'optimum de concentration, pour les acides et les sels acides essayés, était situé entre N/10 et N/3 ». Dans l'état actuel de nos connaissances sur cette question, cet énoncé doit être modifié par l'addition : « en employant de grandes quantités de graine ».

(1) Nicloux s'est fait attribuer un brevet (brevet français 335902, du 14 octobre 1903) pour la séparation des différentes parties de la graine suivant leur densité. Il prétend pouvoir séparer le protoplasma actif d'avec l'aleurone complètement inactive.

Toutes les expériences avaient été faites avec de grandes quantités de graine (20 à 30 % et au-dessus du poids de l'huile), c'est-à-dire dans des conditions dans lesquelles l'emploi de fortes concentrations d'acide était pleinement justifié.

Mais des expériences plus récentes ont démontré que la quantité de graine pouvait être considérablement réduite par un choix judicieux de la quantité d'acide à employer. Pour approfondir cette question, il a fallu partir d'un rapport défini entre la quantité de graine et d'eau d'une part, et celle d'huile à dédoubler d'autre part. En variant graduellement la concentration de l'acide, on a obtenu une série de tableaux d'où il ressort qu'entre la quantité de graine et la quantité d'acide, il existe un rapport bien défini, et qu'en variant la quantité de graine il faut également varier la quantité d'acide. Les différents acides examinés montrent des différences appréciables en ce qui concerne leur efficacité. C'est ainsi, par exemple, que deux acides aussi semblables que l'acide acétique et l'acide formique diffèrent considérablement quant à leur optimum de concentration.

Expérience n° 7, du 24 novembre 1903.

Des portions de 100 grammes d'huile de lin ont été mélangées avec une émulsion de 3,3 gr. de graine de ricin décortiquée et broyée et de 60 centimètres cubes d'acide formique ou d'acide acétique.

Concentration	Dédoublement obtenu au bout de 19 heures		Concentration	Dédoublement obtenu au bout de 19 heures	
	Acide formique	Acide acétique		Acide formique	Acide acétique
0,01 %	2 %	—	0,15 %	43 %	—
0,02 »	3 »	—	0,20 »	16 »	—
0,04 »	83 »	18 %	0,30 »	7 »	73 %
0,06 »	86 »	83 »	0,50 »	5 »	56 »
0,08 »	79 »	83 »	0,70 »	3,5 »	41 »
0,10 »	64 »	84 »			

On voit que tandis que pour l'acide formique, l'optimum de dédoublement est réalisé par une concentration de 0,04 %, l'acide acétique exige, dans les mêmes conditions, une concentration de 0,06 %. Mais, tandis que dans le dernier cas, la concentration de 0,10 % produit encore un maximum de dédoublement, avec l'acide formique, le dédoublement commence à décroître à partir de la concentration 0,08 %. Cette différence entre l'action des deux acides devient encore plus prononcée lorsqu'on diminue la proportion de graine de ricin, ce qui, naturellement, a aussi pour effet de réduire la quantité d'huile dédoublée.

Expérience n° 8, du 26 novembre 1903.

Des portions de 100 grammes d'huile de lin ont été mélangées avec une émulsion de 1,7 gr. de graine décortiquée et de 60 centimètres cubes d'acide.

Concentration	Dédoublement obtenu après 18 à 19 heures		Concentration	Dédoublement obtenu après 18 à 19 heures	
	Acide formique	Acide acétique		Acide formique	Acide acétique
0,02 %	6 %	2 %	0,08 %	43 %	66 %
0,04 »	63 »	15 »	0,10 »	21 »	67 »
0,06 »	60 »	65 »	0,30 »	5 »	37 »

Expérience n° 9, du 25 novembre 1903.

L'expérience ci-dessus a été répétée avec 1 % de graine décortiquée.

Concentration	Dédoublement obtenu après 18 à 19 heures		Concentration	Dédoublement obtenu après 18 à 19 heures	
	Acide formique	Acide acétique		Acide formique	Acide acétique
0,01 %	2 %	2 %	0,06 %	30 %	46 %
0,02 »	16 »	3 »	0,08 »	16 »	47 »
0,04 »	41 »	26 »	0,10 »	6 »	49 »

La réduction de la quantité d'eau employée pour faire l'émulsion rend nécessaire d'augmenter la concentration de l'acide, ainsi que le montre l'expérience suivante :

Expérience n° 10, du 19 janvier 1904.

Des portions de 100 grammes d'huile de lin ont été broyées avec 3,3 gr. de graine de ricin décortiquée et 30 grammes d'acide acétique.

Concentration	Dédoublement obtenu après 22 heures	Concentration	Dédoublement obtenu après 22 heures
0,10 %	72 %	0,22 %	84 %
0,12 »	79 »	0,24 »	84 »
0,14 »	81 »	0,26 »	84 »
0,16 »	83 »	0,28 »	85 »
0,18 »	83 »	0,30 »	83 »
0,20 »	84 »		

Tandis que avec 60 % d'eau, l'optimum de dédoublement a été réalisé par la concentration 0,06 %, il a fallu doubler la quantité d'acide pour obtenir le même résultat avec 30 % d'eau.

L'acide *sulfurique* et l'acide *oxalique* se ressemblent beaucoup par leur action sur le dédoublement de l'huile par le ferment.

Les optima sont atteints et commencent à décroître aux mêmes concentrations, ainsi qu'il résulte de l'expérience suivante :

Expérience n° 11, du 8 décembre 1903.

Des portions de 100 grammes d'huile de lin ont été broyées avec 3,3 gr. de graine décortiquée et 40 grammes d'eau acidulée.

Concentration	Dédoublement obtenu après 19 heures		Concentration	Dédoublement obtenu après 19 heures	
	Acide sulfurique	Acide oxalique		Acide sulfurique	Acide oxalique
0,01 %	2 %	—	0,12 %	79 %	74 %
0,02 »	—	3 %	0,14 »	67 »	63 »
0,04 »	20 %	46 »	0,16 »	45 »	45 »
0,06 »	75 »	71 »	0,18 »	—	21 »
0,08 »	82 »	76 »	0,20 »	8 »	7 »
0,10 »	82 »	77 »	0,30 »	3 »	3 »

On remarque certaines différences, dans les deux séries d'expériences, en ce qui concerne l'intensité du dédoublement. L'acide oxalique semble moins favoriser le dédoublement que l'acide sulfurique. Mais je crois que ces différences sont dues à des causes accidentelles.

Comme le montre l'expérience n° 14 (voir plus bas), l'acide oxalique peut fournir un dédoublement plus élevé dans les mêmes conditions d'expérience.

L'action de l'acide *butyrique* diffère considérablement de celle des autres acides étudiés. Pour arriver à l'optimum du dédoublement, il faut employer des concentrations plus élevées. D'autre part, l'excès d'acide est moins nuisible que dans le cas des autres acides, c'est-à-dire que l'emploi de l'acide butyrique laisse une marge considérable.

Expérience n° 12, du 14 décembre 1903.

Des portions de 100 grammes d'huile de lin ont été traitées par une émulsion de 3,3 gr. de graine décortiquée et 40 grammes d'eau acidulée.

	Dédoublement obtenu après 19 heures						
Concentration de l'acide butyrique . .	0,01 %	0,05 %	0,10 %	0,20 %	0,30 %	0,5 %	1.0 %
Huile dédoublée	2 »	3 »	24 »	69 »	87 »	87 »	85 »

De tous les acides examinés, c'est l'acide butyrique qui a produit le dédoublement le plus élevé (87 %), et il est à espérer qu'on réussira à trouver un acide dont l'action sera encore plus favorable que celle de l'acide butyrique.

La vitesse du dédoublement est une fonction de la quantité de graine, comme le montre l'expérience suivante.

Expérience n° 13, du 6 janvier 1904.

100 grammes d'huile de coton ont été émulsionnés avec 3,5 gr. de graine décortiquée et 30 grammes d'une solution à 1 % d'acide oxalique.

Dédoublement après 21 heures. . . . . 77 %

La même expérience a été répétée avec 50 grammes d'huile de coton au lieu de 100 grammes,

Dédoublement après 6 heures . . . . 79 %

Par conséquent, en doublant la quantité de graine, la vitesse de l'action du ferment a quadruplé (1)

(1) Cette conclusion de l'auteur ne correspond pas du tout aux données de son expérience. Il est vrai qu'en diminuant de moitié la quantité d'huile (50 grammes au lieu de 100 grammes), il a doublé la proportion *relative* de ferment. Mais en même temps il a encore augmenté 1,6 fois la *concentration* de celui-ci (3,5 gr. de graine dans 83,5 gr. d'émulsion au lieu de 133,5 gr.), ce qui revient à dire que, dans la seconde expérience, la concentration du ferment a été $2 \times 1,6 = 3,2$ fois aussi grande, et la vitesse obtenue $21 : 6 = 3,5$ fois aussi grande que dans la première. Comme pour la plupart des autres ferments, et contrairement à la conclusion de l'auteur, la vitesse de la réaction croît ici en raison de la concentration simple, et non en raison du carré de la concentration du ferment. *Note du traducteur.*

La même expérience montre que c'est la quantité absolue d'acide et non la concentration de celui-ci qui joue le rôle principal. On le voit plus clairement encore d'après l'expérience suivante :

EXPÉRIENCE n° 14, du 4 janvier 1904.

Des portions de 100 grammes d'huile de lin ont été émulsionnées avec 3,3 gr. de graine décortiquée, et 30 ou 60 grammes d'acide oxalique aqueux.

Concentration de l'acide	Dédoublement obtenu		Concentration de l'acide	Dédoublement obtenu	
	30 °/₀ d'eau	60 °/₀ d'eau		30 °/₀ d'eau	60 °/₀ d'eau
0,16 °/₀	72 °/₀	—	0,06 °/₀	72 °/₀	76 °/₀
0,14 »	73 »	—	0,05 »	—	81 »
0,12 »	78 »	5 °/₀	0,04 »	—	78 »
0,10 »	81 »	32 »	0,03 »	—	64 »
0,08 »	78 »	59 »			

Tandis que, pour réaliser l'optimum de dédoublement il faut employer avec 30 grammes d'eau 0,10 °/₀ d'acide oxalique, la concentration de 0,05 °/₀ d'acide suffit lorsqu'on double la quantité d'eau. La conclusion que l'on peut tirer de cette expérience au point de vue technique est celle-ci :

On réduira la quantité d'eau au minimum nécessaire pour réaliser l'optimum de dédoublement, afin d'obtenir la glycérine à l'état aussi concentré que possible.

Bien que les expériences décrites dans ce mémoire ne soient pas strictement comparables entre elles, les résultats qu'elles ont fourni permettent de formuler les conclusions suivantes :

I. — Une quantité déterminée de graine, soit de ferment, exige une quantité déterminée d'acide pour effectuer le maximum du dédoublement.

II. — Tous les acides examinés (acides sulfurique, oxalique, formique, acétique, batyrique) sont à peu près au même titre capables de provoquer l'action de l'enzyme.

III. — Les limites dans lesquelles les proportions d'acide à employer peuvent osciller, varient avec la nature de l'acide et semblent être indépendantes du degré de sa dissociation électrolytique.

IV. — Le fait que, pour réaliser l'optimum de dédoublement il faut une quantité déterminée d'acide pour une quantité déterminée de ferment, tend à montrer que, pendant le processus de dédoublement, l'acide réagit chimiquement avec la graine.

Comme il a déjà été mentionné dans le premier mémoire, on peut aussi opérer le dédoublement au moyen d'acides gras de même nature que ceux résultant du dédoublement du corps gras en expérience. Seulement, la quantité d'acide doit être, dans ce cas, considérablement plus élevée.

EXPÉRIENCE n° 15, du 22 février 1904.

Des portions de 100 grammes d'huile de lin ont été émulsionnées avec 3,3 gr. de graine décortiquée, 30 grammes d'eau et des quantités variables d'huile de lin préalablement dédoublée.

Huile de lin dédoublée ajoutée	Acidité au début	Dédoublement obtenu		
		Après 1 jour	Après 2 jours	Après 5 jours
100 °/₀	34 °/₀	70 °/₀	79 °/₀	91 °/₀
50 »	21 »	49 »	72 »	91 »
25 »	12 »	79 »	46 »	87 »

Cette expérience montre qu'on peut obtenir, dans ce cas aussi, un bon dédoublement industriel, bien que la durée de l'opération soit plus prolongée. Mais l'expérience n'offre pas d'intérêt au point de vue pratique, étant donné que, pour séparer l'émulsion, il faut toujours ajouter de l'acide.

Une expérience dans laquelle l'*acide carbonique* a été employé à la place des autres acides, a donné un résultat négatif. Au bout de 5 heures, le dédoublement obtenu n'a pas dépassé 2 °/₀.

Notons en passant que des régularités analogues ont été observées en ce qui concerne la concentration de l'acide, avec les enzymes protéolytiques de la graine connues depuis longtemps. C'est ainsi que la broméline obtenue en précipitant par le sel marin le jus d'ananas, exige des concentrations déterminées d'acide pour effectuer l'hydrolyse de l'albumine d'œuf brute. Ces concentrations varient avec la nature de l'acide. Le maximum est situé avec l'acide chlorhydrique, à 0,025 °/₀, avec l'acide acétique, entre 0,25 et 1 °/₀. On peut très bien admettre que l'acide qui se forme pendant la germination de la graine provoque l'action de l'enzyme jusqu'alors en repos, et détermine l'hydrolyse simultanée des matières albuminoïdes et des corps gras qui constituent les matériaux de réserve de la plante.

Contribution à l'analyse des graisses au moyen du réfractomètre suivant Zeiss-Wollny.

Par **M. K. Farnsteiner.**

(*Zeitschrift fur Untersuchung von Nahrungs und Genussmittel*, t. VIII, p. 407.)

Au début de l'usage du réfractomètre dans l'analyse des graisses et des huiles alimentaires, on se servait généralement de thermomètres centigrades pour mesurer la température à laquelle s'effectuait l'opération. Les températures variaient de 25 à 45°, et il était d'usage de recalculer les résultats pour une température normale de 25, 30, 35, 40 ou 45°. En se basant sur les recherches de Wollny, Spaeth, Hefelmann et autres, on a établi pour la graisse de beurre et la graisse de porc des limites de température au delà desquelles les graisses examinées devaient paraître suspectes. En recalculant les observations pour une température normale, on se servait généralement du facteur 0,55 pour chaque degré centigrade.

En partie pour mettre fin à la multiplicité des « températures normales », en partie pour simplifier le calcul, Wollny a imaginé le thermomètre spécial que l'on sait. Au lieu de degrés centigrades, l'échelle du thermomètre comprenait les températures limites observées par Wollny et considérées comme caractéristiques. Le thermomètre portait du côté droit les valeurs pour le saindoux, du côté gauche celles pour le beurre. Si la valeur observée dépassait la valeur-limite, la graisse examinée était déclarée suspecte.

Cet instrument est entré en usage dans beaucoup de laboratoires.

De « l'ordonnance officielle concernant l'analyse des graisses et des fromages », du 1er avril 1898, admet l'emploi de ce thermomètre dans l'analyse du beurre et du saindoux, mais prescrit de se servir du thermomètre ordinaire dans l'analyse des autres graisses alimentaires. Le règlement fixe à 40° la température normale pour les graisses solides et à 25° pour les huiles. Dès lors, les chimistes s'occupant de l'analyse des graisses alimentaires font leurs observations aux températures prescrites tant qu'ils se servent de thermomètres ordinaires. Le règlement s'abstient de discuter les résultats.

Dans l'« ordonnance concernant l'analyse chimique des viandes et des graisses » faisant suite à la « loi sur l'inspection du bétail et des viandes d'abattoirs » du 30 mai 1902, l'usage du thermomètre spécial est prescrit dans l'analyse du saindoux. Pour les autres graisses, le thermomètre ordinaire doit être employé. Sont déclarés suspects les échantillons de saindoux montrant une réfraction positive de + 1,3 et au-dessus. Une réfraction négative considérable est également considérée comme un indice suspect.

A la suite de ces ordonnances, le thermomètre spécial a eu le pas sur le thermomètre ordinaire. Pour des raisons de commodité, cet instrument est employé dans nombre de laboratoires non seulement dans l'analyse du saindoux, mais encore dans celles d'autres graisses d'importation, comme l'oléomargarine, la graisse alimentaire artificielle, etc. Dans la littérature spéciale, on trouve plus fréquemment qu'auparavant des travaux scientifiques sur les indices de réfraction des graisses, travaux basés sur des observations faites au moyen du thermomètre spécial.

Pour plusieurs raisons, je crois devoir plaider pour le retour à l'emploi du thermomètre ordinaire, ne pouvant reconnaître que dans une mesure fort restreinte au thermomètre spécial de Wollny les avantages auxquels il prétend.

Les valeurs-limites, que Wollny avait prises pour base de son échelle, ont été reconnues depuis bien longtemps comme insuffisantes. La majeure partie des beurres de l'Allemagne du Nord donne pendant les mois d'automne des valeurs positives. De même, on sait que le saindoux importé d'Amérique accuse, dans beaucoup de cas, des différences positives sans être pour cela le moins du monde suspect. L'ordonnance du 3 juin 1900 tient compte de ce fait, en admettant comme permise une différence positive de + 1,3. Par là, le thermomètre spécial a perdu son avantage le plus important, celui d'indiquer directement les valeurs-limites.

La manière d'exprimer l'indice de réfraction par la différence par rapport à une valeur théorique déduite d'un nombre relativement restreint d'expériences, est peu scientifique, et la chose a été poussée si loin que parmi les chimistes analystes, il y a bon nombre qui ne savent pas interpréter les indications de l'échelle. Les erreurs de signe sont extrêmement fréquentes et portent la confusion dans les matériaux scientifiques accumulés.

Les différences observées dans le cas de lard, d'oléomargarine, de graisses alimentaires artificielles, etc., ne se prêtent à aucune explication rationnelle ; quant à l'analyse des huiles, le thermomètre spécial ne peut guère y être employé. La vérification du réfractomètre muni du thermomètre spécial à l'aide d'un liquide normal n'est pas possible, les valeurs de réfraction de celui-ci faisant défaut pour des températures comprises entre 30 et 40°.

Il n'y a également aucune indication quant à la vérification périodique absolument indispensable du thermomètre lui-même. Comme dans l'usage quotidien, le thermomètre subit, par suite de heurts, de changements brusques de température, etc., des altérations dont il faut tenir compte, le manque d'indications pour la vérificaiion de l'échelle se fait sentir.

Si l'on plonge dans l'eau le thermomètre spécial à côté d'un thermomètre normal et qu'on observe les échelles en élevant la température, on relève les nombres suivants :

Thermomètre normal	degré C.	30	32	34	36	38	40
Thermomètre spécial	Beurre	49,8	48,6	47,5	46,4	45,3	44,2
	Saindoux	56,3	55,1	54,0	52,9	51,8	50,7

Il résulte de ces nombres que le thermomètre spécial comprend les températures situées entre 30 et 40° C., ce qui fait qu'à la température normale de 40°, le fil de mercure se trouve, non pas au milieu, mais au bout de l'échelle. Le chimiste qui travaille avec cet instrument tâchera toujours de le régler de façon à avoir le maximum au milieu de l'échelle, c'est-à-dire vers 35°. Ceci serait sans importance, si la correction était suffisamment exacte. Cette correction est de 0,55 division de l'échelle pour chaque degré centigrade. Mais, d'après les instructions relatives au mode d'emploi de l'appareil Wollny, ce facteur est variable. Il est, par exemple, de 0,53 pour le beurre, et de 0,56 pour la margarine. Hefelmann (1) admet pour le saindoux le facteur 0,575. Beckurts et Heiler (2) ont trouvé que, pour le beurre, la correction à faire variait de 0,54 à 0,58 pour chaque degré centigrade. En opérant avec beaucoup de soin à des températures de 30 à 40°, j'ai trouvé les nombres suivants :

Graisses	Indice de réfraction à 40°	Correction pour chaque degré centigrade			Nombre d'échantillons
		minimum	maximum	moyenne	
Graisse de beurre	43,5-44,9	0,52	0,55	0,534	5
Graisse de porc	48,5-51,2	0,52	0,57	0,54	12
Graisse alimentaire artificielle	55,9	0,53	0,55	0,54	2
Oléomargarine	48,0-48,9	0,49	0,57	0,54	4

Il en résulte que lorsqu'on s'écarte de la température normale, les résultats des observations sont souvent entachés d'erreurs qu'on ne peut plus négliger. Dans ces conditions, la lecture des indications de l'appareil jusqu'au dixième degré n'a aucune valeur. On a sacrifié la précision à la commodité.

Je crois avoir démontré que le thermomètre spécial ne répond pas aux exigences d'une méthode d'analyse scientifique, ni même pratique.

On est donc réduit soit à construire un thermomètre spécial qui tienne compte des principes généralement admis, soit à revenir à l'usage du thermomètre ordinaire. Pour rendre service, un thermomètre spécial devrait être muni d'un plus grand nombre d'échelles qu'il ne peut porter. E. Baier a imaginé dernièrement un thermomètre spécial qui possède, outre l'échelle de Wollny pour le saindoux, deux autres échelles, l'une pour le beurre d'été, l'autre pour le beurre d'hiver. Cette subdivision de l'échelle pour beurre est certainement commandée par les circonstances. Mais si l'on voulait adopter le même procédé pour les autres graisses, par exemple, pour le saindoux, il faudrait créer quatre échelles différentes, soit trois avec limite supérieure : 1° pour le saindoux allemand ; 2° pour le saindoux américain et 3° pour le saindoux danois, et une avec limite inférieure représentant la valeur « étonnamment » basse mentionnée dans l'imprimé qui accompagne le thermomètre spécial. Il faudrait, en outre, construire des échelles spéciales pour l'oléomargarine, le lard, etc. Ce projet serait d'autant moins réalisable que les valeurs-limites se modifient sans cesse. Par suite de la surveillance rigoureuse exercée aux frontières, nos connaissances sur la nature des graisses alimentaires sont en train de s'enrichir considérablement, et il faut s'attendre à ce que les valeurs généralement admises aujourd'hui subissent des corrections notables.

On doit donc se décider à revenir au thermomètre ordinaire. On créera ainsi de nouveau des conditions claires, simples et satisfaisantes au point de vue scientifique à l'analyse réfractométrique des graisses.

L'avantage qu'offre le thermomètre spécial — celui de supprimer le calcul de la correction à faire pour la différence de température — peut aussi être obtenu avec le thermomètre spécial en le munissant d'une échelle de correction à côté de l'échelle ordinaire. J'ai fait construire, à titre d'essai, un thermomètre de cette sorte. Il comprend les températures entre 22 et 42°. L'échelle divisée en degrés centigrades se trouve du côté gauche du capillaire, l'échelle de correction pour laquelle j'ai adopté le facteur 0,55 est à droite.

Le nouveau thermomètre, qui s'est montré à l'usage très pratique, est fabriqué par la maison Carl Zeiss, à Iéna.

Sur la recherche de la graisse de coco dans la graisse de porc.

Par **M. F. Marrschök.**

(*Zeitschrift fur Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, t. VII, p. 586.)

Il y a quelque temps, Mecke (1) publiait les résultats de l'analyse d'un échantillon de saindoux dont la consistance molle paraissait révéler la présence de graisse de coco. Pour déceler celle-ci, l'échantillon fondu a été épuisé par l'alcool, l'extrait alcoolique a été filtré après refroidissement et évaporé. L'essai de l'échantillon incriminé a donné au début les constantes suivantes :

Indice de réfraction	Indice d'iode
— 2,6	54,6

(1) *Vierteljahrsschrift Nahr. und Genussmittel*, **1894**, t. IX, p. 343.
(2) *Ibid.*, **1895**, t. X, p. 529.

Le résidu obtenu en évaporant l'extrait alcoolique a donné à l'analyse les nombres suivants :

Indice de réfraction	Indice d'iode	Indice de saponification
— 6,7	30,5	230

La présence de graisse de coco dans l'échantillon de saindoux a pu ainsi être démontrée. L'emploi de ce procédé offre de grandes facilités, la graisse de coco étant très soluble dans l'alcool. Mais dans quelques cas, par exemple dans l'analyse de la graisse de beurre, le procédé pourrait à peine être utilisé. J'y reviendrai dans un travail ultérieur.

Pour déterminer plus exactement quelle est la valeur de la méthode de Mecke lorsqu'il s'agit exclusivement de la recherche de graisse de coco dans la graisse de porc, les expériences suivantes ont été effectuées :

Sur trois échantillons différents de saindoux, on a déterminé d'abord l'indice de réfraction, l'indice d'iode et l'indice de saponification. On a ensuite agité les échantillons avec de l'alcool en opérant comme il suit : 80 centimètres cubes de l'échantillon I et de l'échantillon II ont été placés dans des éprouvettes graduées et additionnées de 160 centimètres cubes d'alcool à 95 °/₀. L'éprouvette contenant l'échantillon I a été introduite dans un bain-marie à 60°, celle contenant l'échantillon II dans un bain-marie à 45°. De l'échantillon III, 60 centimètres cubes ont été additionnés de 180 centimètres cubes d'alcool, et le mélange a ensuite été traité comme l'échantillon II. Le contenu de chaque éprouvette a été fréquemment agité. Au bout d'une demi-heure, les éprouvettes ont été retirées, et après complet refroidissement et solidification de la graisse, les solutions alcooliques ont été séparées par le filtre et évaporées. Les résidus obtenus, ainsi que les portions non dissoutes par l'alcool, ont été séchés jusqu'à poids constant et examinés.

L'échantillon II a encore été additionné de 5 °/₀ de graisse de coco et l'échantillon III, de 10 °/₀ de même graisse, et tous les deux ont ensuite été traités comme il vient d'être décrit. Les résultats obtenus à l'analyse sont consignés dans le tableau suivant :

Echantillons		Réfraction (échelle pour graisse de porc)	Indice de saponification	Indice d'iode	Mode d'extraction par l'alcool	Portion soluble dans l'alcool
I. Graisse I	Au début	— 0,4	195,4	60,20	1 vol. de graisse	—
	Extrait alcoolique	+ 2,8	192,2	69,38	2 vol. d'alcool	1,65 °/₀
	Résidu	— 0,3	197,4	60,42	à 60° C.	—
II. Graisse II	Au début	— 0,4	196,3	60,48	1 vol. de graisse	—
	Extrait alcoolique	+ 2,7	193,2	70,11	2 vol. d'alcool	1,65
	Résidu	— 0,5	196,8	60,34	à 45° C.	—
III. Graisse III	Au début	— 0,5	196,6	60,34	1 vol. de graisse	—
	Extrait alcoolique	+ 3,4	194,1	69,13	3 vol. d'alcool	2,38
	Résidu	— 0,5	196,8	59,89	à 45° C.	—
IV. Graisse de porc additionnée de 8 °/₀ de graisse de coco	Au début	— 1,1	198,8	57,69	1 vol. de graisse	—
	Extrait alcoolique	— 0,1	206,6	56,93	2 vol. d'alcool	1,93
	Résidu	— 1,0	198,5	57,25	à 45° C.	—
V. Graisse de porc additionnée de 10 °/₀ de graisse de coco	Au début	— 1,9	204,2	54,65	1 vol. de graisse	—
	Extrait alcoolique	— 3,4	221,6	46,56	2 vol. d'alcool	2,38
	Résidu	— 1,8	201,9	54,33	à 45° C.	—

La graisse de coco ajoutée aux échantillons II et III avait la composition suivante :

Indice de réfraction à 40°	Indice de saponification	Indice d'iode	Reichert-Meinl
35,1	261,0	7,55	7,55

Il résulte de ces expériences que le saindoux pur n'est que peu soluble dans l'alcool et que la portion soluble possède un indice d'iode beaucoup plus élevé que la portion insoluble, un indice de réfraction *positif* et à peu près le même indice de saponification. La portion soluble dans l'alcool a donc approximativement la même composition que l'huile de lard. Le tableau change complètement lorsque la graisse de porc contient de la graisse de coco. La portion soluble dans l'alcool présente un indice de saponification plus élevé que le mélange initial, un indice d'iode moins élevé et un indice de réfraction *négatif*.

Autant que l'on peut juger par les résultats des expériences relatées plus haut, la méthode de Mecke pour la recherche de la graisse de coco dans la graisse de porc est appelée à rendre des services dans l'analyse des corps gras.

La détermination de la glycérine dans les graisses.

Par **M. R. Fanto.**

(*Zeitschrift fur angewandte Chemie,* **1904**, p. 420.)

Comme suite à nos précédents travaux sur les conditions pratiques du procédé à l'iodure, nous avons étudié son application à la détermination de la glycérine dans les graisses. Ce sont ces recherches qui font l'objet du présent mémoire.

Lewkowitsch (*The Analyst*, XXVIII, 204) dit n'avoir obtenu que des résultats insuffisants en dosant la glycérine dans la glycérine brute par le procédé à l'iodure. Il va de soi que ce procédé ne peut s'appliquer à une glycérine renfermant toutes les substances possibles. Nous nous proposons d'étudier l'influence des matières organiques sur notre procédé et de la neutraliser si possible.

Si la détermination de la teneur en glycérine peut se faire d'une façon suffisamment précise pour les graisses neutres, d'après l'indice d'éther, il n'en va pas de même pour les graisses oxydées. On sait que, dans ce dernier cas, l'indice d'éther conduit à des résultats inexacts. Geitel (*J. prak. Ch.*, LV, 551), entre autres, en étudiant la rancidité d'après des analyses de Spaeth (*Zeit. anal. Ch.*, XXXV, 471), a montré que les indices d'éther des saindoux rances sont presque toujours plus élevés que ceux des graisses neutres, d'où l'on devrait conclure que les graisses rances sont plus riches en glycérine que les graisses fraîches. On peut encore bien moins se baser sur l'indice d'éther dans la cire falsifiée par de la graisse. Le procédé s'applique bien aux graisses partiellement saponifiées ; ainsi que j'ai pu le constater dans des études encore inédites sur la saponification.

Nous avons reconnu que l'on ne peut, en une seule opération, saponifier la graisse et transformer, en même temps, la glycérine produite en 2-iodopropane. Quand on pèse la graisse dans le ballon où se fait l'opération et quand l'on traite directement par l'acide iodhydrique, on obtient toujours des résultats trop faibles. De la graisse de porc récemment fondue donna par ce procédé, pour diverses déterminations, des teneurs de 8,2, 9,04, 8,00, 8,3 et 8,6 $^0/_0$. La dernière détermination a été effectuée avec addition d'anhydride acétique (Herzig, *Monatshefte f. Chem.*, IX, 544). Ce produit est donc, dans ce cas, sans influence. Je n'ai trouvé pour ce fait aucune autre explication que celle déjà donnée par Zeisel et par moi. Des particules non saponifiées doivent être enrobées dans des acides gras insolubles dans l'acide iodhydrique aqueux et échappent ainsi à l'action de ce réactif. Pour obtenir de bons résultats, il faut d'abord saponifier la graisse, extraire la glycérine après décomposition du savon et effectuer le dosage dans une portion aliquote du liquide.

Le mode de faire est le suivant : on saponifie au bain-marie, par le procédé ordinaire, 10 grammes de graisse avec 80–100 centimètres cubes de potasse alcoolique 1/2 N. On sépare les acides gras par addition d'acide acétique concentré et on élimine la majeure partie de l'alcool par évaporation à feu nu. Le liquide obtenu ne doit pas occuper moins de 50 centimètres cubes. On place alors le ballon dans un récipient plein d'eau froide, pour faciliter la solidification des acides gras, si le produit renferme beaucoup d'acides liquides, il est bon d'ajouter de la paraffine dure pendant l'ébullition. On filtre alors, on relave les acides gras avec un peu d'eau bouillante, on laisse solidifier et on ajoute le liquide de lavage au précédent. Il suffit de laver cinq fois avec, chaque fois, 15-20 centimètres cubes d'eau pour extraire sûrement toute la glycérine. On réduit alors par ébullition la solution aqueuse à 60-70 centimètres cubes, ce qui permet de chasser aussi les dernières traces d'alcool, puis on verse le liquide dans un ballon jaugé de 100 centimètres cubes et l'on complète le volume avec de l'eau distillée. On soumet alors 5 centimètres cubes de liquide à l'analyse par le procédé à l'iodure. Si l'on ne dispose que de peu de graisse, on peut déterminer sur le même échantillon les indices de saponification et d'acide et la glycérine. On détermine comme d'habitude l'indice d'acide en solution éthéro-alcoolique, on ajoute alors une quantité connue et suffisante de potasse alcoolique et l'on effectue la saponification par la méthode ordinaire, après avoir chassé l'éther par évaporation. On contre-titre l'excès de potasse à l'acide acétique et ensuite seulement on ajoute un excès de ce réactif pour décomposer le savon. Naturellement on peut encore peser les acides gras après lavage et dessiccation.

Les graisses, dont les résultats d'analyse sont indiqués dans le tableau suivant, ont été fondues au bain-marie et filtrées. La graisse de porc avait été conservée un an à l'abri de la lumière et de l'air, le suif était frais. Les deux huiles sont des produits commerciaux. Les deux déterminations désignées par les lettres *a* et *b* ont été effectuées sur des quantités différentes de substance.

	Indice			Glycérine d'après l'indice d'éther $^0/_0$	Glycérine par le procédé à l'iodure	
	d'acide	de saponification	d'éther		après saponification $^0/_0$	directement dans la graisse $^0/_0$
Graisse de porc	0,5	196,3	195,8	10,70	*a*) 10,57 *b*) 10,67	9,62
Beurre	1,3	222,6	221,3	12,10	*a*) 12,26 *b*) 12,25	11,04
Suif	1,1	196,2	195,8	10,66	*a*) 10,64 *b*) 10,62	8,80
Huile d'olives	1,8	190,8	189	10,43	10,31	—
Huile de lin	5,6	185,9	180,3	9,85	10,01	—

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 6 février. — Sur la giration des navires. Note de M. Bertin.

— Sur l'action des canons paragrêles Note de M. J. Violle.

Il paraît démontré que le tir contre les nuages tend à rétablir l'équilibre électrique, les canons, les fusées ou les bombes se montrant à peu près également efficaces. Cela doit être, si, comme il est permis de le supposer, ces engins agissent surtout par les gaz chauds et ionisés auxquels ils donnent lieu. Les appareils paragrêles agiraient alors comme de véritables paratonnerres opérant au sein même des nuages.

— Synthèse dans la série anthracénique. Dérivés diamidés tétraalcoylés symétriques de l'hydrure d'anthracène γ-tétraphénylé. Note de MM. A. Haller et A. Guyot.

On obtient les produits de condensation du dihydrure d'anthracène γ-dihydroxylé γ-diphénylé symétrique et de la diméthylaniline et la diéthylaniline en chauffant au réfrigérant ascendant des quantités équimoléculaires des deux composants en solution acétique. La condensation s'effectue en deux phases. Il se produit d'abord un composé intermédiaire soluble en orangé dans l'acide sulfurique, puis un dérivé qui se dissout sans coloration dans l'acide sulfurique. C'est le produit ultime de la réaction. Il présente deux formes stéréoisomères dont les points de fusions présentent un écart de 85° C. Ces deux stéréoisomères répondent à la formule $C^{42}H^{38}Az^2$.

— Le moelleux des vins. Note de M. A. Müntz.

Le moelleux des vins est dû à la présence d'une certaine quantité de pectine qui persiste en raison de son abondance dans le raisin.

— Sur l'extension des mers crétacées en Afrique. Note de M. de Lapparent.

Grâce aux trouvailles faites par deux officiers français, le lieutenant Desplagnes et le capitaine Théveniaud, qui ont recueilli divers fossiles dont certains oursins et des petites huîtres présentant beaucoup d'analogie avec certaines formes du crétacé supérieur d'Algérie, ainsi que des fragments de calcaires contenant des cardites appartenant au groupe de la *Cardita* Beaumonti, espèce qui, en Lybie et dans l'Inde, occupe la partie tout à fait supérieure du Crétacé, on ne peut avoir de doutes sur l'ancienne communication de l'Atlantique avec la mer où vivait l'oursin de Bilma.

— Sur les trois méthylcyclohexanones et les méthylcyclohexanols correspondants. Note de MM. Paul Sabatier et de A. Mailhe.

Le méthylcyclohexanol 1 : 2 a été préparé par hydrogénation de l'o-crésol au moyen du nickel réduit à une température de 200° à 220° C. C'est un liquide incolore bouillant à 164 : 5 — 165,5 sous 745 millimètres $d_0^o = 0{,}9452$. La méthylhexanone obtenue soit par oxydation de l'alcool par le mélange chromique ou le cuivre à 300° est un liquide incolore bouillant à 162°-163° (Corr.) $d_0^o = 0{,}9441$.

On obtient d'une façon semblable le méthylcyclohexanol 1 : 3 au moyen du métacrésol, il bout à 172,5 (Corr.) sous 745 millimètres $d_0^o = 0{,}9336$, la cétone correspondante bout à 169° sous 765 millimètres $d_0^o = 0{,}9330$.

Le méthylhexanol 1 : 4, préparé au moyen du paracrésol, bout à 172,5-173° sous 745 millimètres $d_0^o = 0{,}9328$, la cétone correspondante bout à 169°,5 et sa densité à 0°,9332.

Les deux candidats présentés pour la chaire d'Histoire naturelle des corps organisés vacante au Collège de France par suite du décès de M. Marey sont :

En première ligne : M. François Franck. — En seconde ligne : M. Tissot.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance les ouvrages suivants :

1° *Les bases de la météorologie dynamique. Historique. Etat de nos connaissances*, par M. H. Hildebrand, Hildebrandssohn et M. Léon Teisserenc de Bort ;

2° *Les centres nerveux physiopathologie clinique*, par M. Grasset.

— Sur une mesure de la hauteur de la couche renversante, obtenue à l'aide de la grande lunette de l'observatoire du Mont-Blanc. Note de M. Millochau.

— Observations de la lumière zodiacale faite au sommet du Mont-Blanc. Note de M. Hansky.

— Sur les solutions des systèmes d'équations différentielles linéaires à coefficients monodromes. Note de M. Ed. Maillet.

— Sur l'intégrale de Poisson et les lignes singulières des fonctions analytiques. Note de M. P. Fatou.

— Sur la totalité des courbes tracées sur une surface algébrique et sur les intégrales de Picard attachées à la surface. Note de M. Francesco Saveri.

— Sur la déviation des corps dans la chute libre. Note de M. de Sparre.

— Sur un nouvel embrayage de M. Hérisson.

— Thermomètre intégrateur. Note de M. Ch. Féry.

— Frein synchronisant électromagnétique. Note de M. Henri Abraham.

— Hystérésis magnétique aux fréquences élevées dans le nickel et les aciers au nickel. Note de MM. Ch. Eug. Guye et A. Schidlof.

L'étude de la chaleur dégagée par hystérésis aux fréquences élevées montre qu'il y a analogie entre les courbes relatives au nickel et à l'acier, 27 % d'une part, entre les courbes relatives au fer et aux aciers-nickel 36 % et 45 % d'autre part.

— Sur la fixation directe des dérivés éthéro-organo-magnésiens sur la liaison éthylénique des éthers sels non saturés. Note de M. E. E. Blaise et A. Courtot.

En résumé, l'expérience démontre que les dérivés organomagnésiens peuvent se fixer sur la liaison éthylénique, mais la fixation exige la présence d'un groupe électro négatif en α par rapport à la double liaison. En ce qui concerne les iodures acycliques, elle semble limitée à l'iodure de magnésium-méthyle, et, par suite, cette réaction intéressante au point de vue théorique ne semble devoir comporter d'application pratique que dans des cas exceptionnels.

— Sur la cryoscopie des sulfates. Note de M. Albert Colson.

L'auteur a été conduit par des expériences chimiques à conclure que si l'acide sulfurique dissous est SO^4H^2, le sulfate de zinc dissous est $(SO^4Zn)^2$ et le sulfate chromique vert est à l'état dissous $Cr^2(SO^4)^3$; le même fait se présente pour le sulfate chromique violet. La cryoscopie est, sous ce rapport, d'accord avec la chimie en ce qui concerne les sulfates ; mais pour les chlorures il n'est pas de même. Quoiqu'il en soit de ces diverses complications cryoscopiques, on peut admettre qu'il peut en exister d'autres provenant de ce que, dans la relation $n = \lambda N$ qui lie les nombres n et N des molécules gazeuses et liquides du corps dissous, la valeur de λ ne soit plus la même que dans la relation correspondante relative aux molécules n' et N' du dissolvant. Et alors, il ne serait plus permis de substituer les molécules gazeuses, seules connues, aux molécules liquides inconnues, dans la formule générale de la cryoscopie.

— Nouveau procédé de recherche de l'ammoniaque ; application pour caractériser la pureté des eaux. Note de MM. Trillat et Turchet.

Quand on ajoute, à un liquide contenant de l'ammoniaque, de l'iodure de potassium en solution en même temps qu'un hypochlorite alcalin, il se forme instantanément une coloration noire intense qui se résout en un précipité qui est de l'iodure d'azote. C'est sur cette propriété de l'iodure d'azote de communiquer une coloration noire visible encore à 1/50000e qu'est fondé le procédé en question. La réaction peut être exprimée ainsi

$$3\,ICl + AzH^3 + 3\,NaOH = 3\,NaCl + AzI^3 + 3\,H^2O$$

— Sur l'évolution du carbone dans les combustibles. Note de MM. Isidore Bay et Just Alix.

— Anomalies héréditaires provoquées par des traumatismes. Note de M. Blaringhem.

— Sur l'emploi de la leucine et de la tyrosine comme sources d'azote pour les végétaux. Note de M. Lutz.

— Sur la cause de l'appauvrissement des sources dans les régions de plaines. Note de M. Houillier.

L'appauvrissement progressif des sources dans le bassin de la Somme résulte du perfectionnement de l'exploitation agricole des terres entraînant une augmentation importante de l'évaporation par transpiration végétale.

— Les proportions des gaz du sang artériel, pendant le cours de l'anesthésie chloroformique, restent invariables tant que la ventilation pulmonaire reste à peu près normale. Note de M. J. Tissot.

— Sur le mécanisme de l'accommodation. Note de MM. H. Bertin, Sans et J. Gagnière.

— Observations sur les bandes d'absorption du sang et de l'oxyhémoglobine. Note de MM. Piettre et Vila.

En dehors de toute altération on peut constater que les solutions d'oxyhémoglobine donnent une bande dans le rouge, dont la présence se manifeste quand la lumière traverse une longue colonne de substance active, et que, par conséquent, elle rencontre un plus grand nombre de molécules.

— Myélites par toxines tuberculeuses. Note de M. E. Clément.

— Sur la Constitution du Djebel Hadid (Maroc occidental). Note de M. Paul Lemoine.

— Sur les terrains éocènes dans le Maroc occidental. Note de M. A. Brives.

— Sur la relation des phénomènes erratiques avec le modelé des hautes vallées glacières. Note de M. Paul Girardin.

Séance du 13 février.— Sur l'existence d'un ellipsoïde d'absorption dans tout cristal translucide, même sans plan de symétrie ni axe principal. Note de M. Boussinesq.

— Etude du siliciure de carbone de la météorite de Cañon Diablo. Note de M. Henri Moissan.

L'auteur, qui s'enferre de plus en plus dans son sujet, tient à nous démontrer qu'il existe du carbure de silicium dans la météorite de Cañon Diablo pour formuler cette conclusion : « La provenance de ce bloc de fer (météorite de Cañon Diablo) peut être terrestre ou sidérale, mais l'existence du siliciure de carbone au milieu de ce métal, montre que les produits préparés au four électrique se trouvent dans la nature. »

Par cette note tendancieuse l'auteur cherche à nous persuader que les produits du four électrique tels que le carbure de silicium, se trouvent dans la nature et par suite qu'il est vraisemblable que M. Moissan a bien obtenu du diamant dans *son* four électrique (copié sur celui de Louis Clerc).

Depuis que M. Ch. Combes a montré que les théories de M. Moissan ne tiennent pas debout ; que, d'après les propres analyses de celui-ci, son produit renferme au moins 16 $^0/_0$ de cendres, que ses cristaux n'ont aucun des caractères optiques du diamant, M. Moissan ne dort plus et pond note sur note pour essayer de retaper son affaire.

Il ferait mieux de laisser examiner ses cristaux, que personne de compétent n'a jamais vus, et de refaire ses analyses sur une quantité de matière appréciable. MM. Ch. Girard et Bordas ont bien préparé des grammes de ces cristaux que M. Moissan a de suite reconnus comme identiques aux siens, quand il ne connaissait pas encore le résultat de leur analyse.

— Sur quelques constantes du méthane pur et sur l'action du méthane solide sur le fluor liquide. Note de MM. Moissan et Chavanne.

Les constantes trouvées sont les mêmes que celles indiquées par les différents auteurs ; quant à l'action du fluor liquide sur le méthane solide, elle est très énergique, bien que la température fut de 187°.

Les roches éruptives basiques de la Guinée française. Note de M. Lacroix.

— Sur une carte topographique d'une assez grande étendue, levée en très peu de temps à l'aide de la Photographie. Note de M. A. Laussedat.

— M. Henri Moissan fait hommage à l'Académie de deux nouveaux fascicules du *Traité de Chimie minérale*, publiée sous sa direction.

— Observation de la Comète Borrelly (1904-*e*) faite à l'équatorial Brunner (0,16 m.) de l'Observatoire de Lyon par M. J. Guillaume.

— Observations actinométriques au sommet du Mont-Blanc. Note de M. A. Hansky.

— Sur les équations linéaires aux dérivées partielles. Vote de M. Hadamard.

— Sur la déviation des graves. Note de M. Maurice Fouché.

— Epaisseur des lames transparentes de fer. Note de M. Houllevigue.

— Enregistreur à écoulement liquide de l'ionisation atmosphérique. Note de M. Ch. Nordmann.

— Sur la chaleur dégagée dans la paraffine soumise à l'action d'un champ électro-statique tournant de fréquence élevée. Note de MM. Ch. Eug. Guye et P. Denso.

1°) Pour une même fréquence la chaleur dégagée, l'énergie dégagée sous forme de chaleur est proportionnelle au carré de la tension.

2°) Pour une même tension, la puissance consommée sous forme de chaleur est proportionnelle à la fréquence.

3°) L'apport entre la puissance consommée dans le champ tournant à celle consommée dans le champ alternatif (à tension et fréquence égale) a fourni la valeur provisoire 2,56.

— Sur une nouvelle réaction des aldéhydes et l'isomérie de leurs oximes. Note de M. A. Conduché.

Si on fait réagir un aldéhyde sur un mélange d'un sel d'hydroxylamine et de cyanate de potassium, il se produit un composé qui prend naissance dans le cas de l'aldéhyde benzoïque, par exemple, d'après la réaction suivante :

$$C^6H^5CHO + CO\begin{cases}AzH \\ AzHOH\end{cases} = H^2O + C^6H^5CH - Az.\ CO.\ AzH^2 \quad (\text{CH et Az liés par } O)$$

Le mélange d'un sel d'hydroxylamine et de cyanate renferme de l'oxyurée sous deux formes isomériques, l'une découverte par Dresler et Stein, et l'autre par Francisconi et Parozzani. C'est la variété Francesconi et Parrozzani qui donne le dérivé ci-dessus indiqué.

Les réducteurs, tels que l'amalgame d'aluminium, en réagissant sur ce dérivé donnent l'urée substituée. Les acides faibles sont sans action, les acides forts régénèrent l'aldéhyde ; en solution alcoolique, il y a production d'amide. La potasse aqueuse ou alcoolique régénère l'aldoxime et le cyanate. Avec l'aldéhyde benzylique, c'est l'aldoxime β qui se forme, cette dernière régénère le produit primitif avec le cyanate, tandis que l'aldoxime α ne donne rien.

— Action de l'acide cyanhydrique sur l'épiéthyline. Note de M. Lespieau.

En faisant agir l'épiéthyline

$$CH^2 - CHCH^2OC^2H^5 \quad (\text{les deux premiers C liés par } O)$$

sur l'acide cyanhydrique, on obtient le nitrile $CH^2OC^2H^5$. $CHOH - CH^2CAz$ qui est un liquide incolore soluble dans l'eau et bouillant à 243°-245° sous 160 millimètres. Par saponification au moyen de l'acide chlorhydrique, en présence d'alcool aqueux, on obtient l'éther sel $CH^2OC^2H^5 - CHOH - CH^2CO^2C^2H^5$, liquide bouillant à 120°-121° sous 13 millimètres et soluble dans l'eau.

On obtient l'acide $CH^2OC^2H^5 - CHOH - CH^2CO^2H$ en traitant par la potasse l'éther sel en solution alcoolique et décomposant le sel de potasse par l'acide chlorhydrique. L'acide est un sirop qui perd 1 molécule d'eau par distillation en donnant en acide non saturé.

Le nitrile $CH^2OC^2H^5 - CHCl - CH^2 - CAz$ préparé par l'action du perchlorure de phosphore sur le nitrile hydroxylé bout à 105° sous 19 millimètres ; traité à 0° par l'acide chlorhydrique fumant, il donne une amide, laquelle, saponifiée, produit l'acide $CH^2OC^2H^5 - CHClCH^2CO^2H$, liquide bouillant à 144°-145° sous 14 millimètres et fondant à + 2°.

— Sur la non-existence de deux dioximidobutyrates d'éthyle stéréoisomères. Note de MM. L. Bouveault et A. Wahl.

Le dioximidobutyrate d'éthyle obtenu par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le dicétobutyrate d'éthyle fond à 160°-162°. Or le composé décrit sous le nom dioximidobutyrate d'éthyle par MM Cérésole et Kœckert fond à 140° et les deux isomères de M. Nussberger fondent à 132°-142°C.

Ces chimistes ont obtenu ce corps par l'action de l'isonitrosoacétylacétate d'éthyle sur le chlorhydrate d'hydroxylamine. Il se forme, en même temps, de la nitrosométhylisoxazolone, provenant de l'anhydrisation de la dioxine. Ce dérivé fond à 159° quand on le fait cristalliser dans un mélange d'acide acétique et de benzène. Sa formule est $C^4H^4Az^2O^3$; d'après M. Nussberger, il cristallise avec une molécule d'eau et fond à 130°C.

Le dioximidobutyrate d'éthyle ainsi obtenu serait, d'après M. Nussberger, un dérivé *syn* qui, d'après lui,

subit sous l'influence de l'acide chlorhydrique sec, une transposition moléculaire qui le transforme en dérivé *amphi* fondant à 132°.

$$\underset{\text{Syn.}}{\begin{array}{c} CH^3 - C \text{———} C - COOC^2H^5 \\ \| \qquad\quad \| \\ Az - OHHOAz \end{array}} \Longrightarrow \underset{\text{Amphi}}{\begin{array}{c} CH^3 - C \text{——} C - CO^2C^2H^5 \\ \| \qquad \| \\ AzOH \quad AzOH \end{array}}$$

En réalité l'éther fondant à 162°, traité en solution éthérée par le gaz chlorhydrique sec, subit une anhydrisation partielle et donne un mélange d'oximido méthylisoxazolone et de dioxime inaltérée.

D'après M. Nussberger, ces deux isomères se comportent différemment vis-à-vis de l'anhydride acétique, le dérivé *syn* donnant un diacétate fusible à 50°, tandis que le dérivé *amphi* ne donne qu'un monoacétate fusible à 119°-120°. Or, l'éther dioxymidobutyrique fondant à 162° donne, avec l'anhydride acétique, un diacétate fusible à 53-54°, mais avec le chlorure d'acétyle, il ne fournit qu'un monoacétate qui fond à 149°C. Sous l'influence d'une nouvelle molécule de chlorure acétique, il donne naissance au diacétate fusible à 53°-54°. Il résulte donc de ces faits, qu'il n'existe qu'un seul éther dioximidobutyrique fusible à 162°.

— Sur la transformation de l'amylocellulose en amidon. Note de M. Eugène Roux.

Par dégradation incomplète de l'amylocellulose on produit de véritables amidons artificiels, ces amidons sont identiques à ceux que donne plus rapidement la fécule ordinaire dans les mêmes conditions de température.

L'amylocellulose, les amidons naturels ou artificiels ne diffèrent donc que par l'état de condensation plus ou moins avancé d'un même noyau fondamental.

— Sur l'électrolyse d'acides organiques au moyen du courant alternatif. Note de MM. Brochet et Petit.

L'électrolyse des acides formique et oxalique peut être facilement réalisée par le courant alternatif ; les résultats sont les mêmes qu'avec le courant continu et les rendements sont très élevées.

— Sur la phosphorescence du phosphore. Note de M. Jungfleisch.

Les phénomènes lumineux de la phosphorescence résultent, presque exclusivement, de la combustion spontanée de la vapeur de l'oxyde de phosphore arrivant au contact de l'oxygène, leurs variations d'intensité dépendant surtout des circonstances dans lesquelles ce contact est effectué. L'oxyde phosphorescent présente beaucoup de caractères de l'anhydride phosphoreux P^2O^3.

— Sur l'isodimorphisme. Note de M. Frédéric Wallerant.

— Sur l'extension des roches alcalines dans le bassin de l'Aouache. Note de M. Arsandaux.

Deux *Dalbergia* à palissandre de Madagascar. Note de M. Henri Jumelle.

— Sur la biologie des saproligniées. Note de M. Paul Dop.

En résumé le *Saprolegnia Thureti* peut être en présence du glucose facultativement aérobie ou anaérobie.

Dans ce dernier cas, il produit une fermentation complexe dont un des termes est probablement l'aldéhyde glycérique. Enfin ce champignon peut vivre dans des milieux ne renfermant que des traecs de matières minérales.

— Consommation de matières odorantes chez la plante étiolée. Note de M. Eug. Charabot et Alex. Hébert.

A l'abri de la lumière la plante est susceptible de consommer l'huile essentielle qu'elle renferme et notamment les composés terpéniques.

— *Bougainvillia fruticosa* Allm. est le faciès d'eau agitée du *Bougainvillia ramosa*. — Note de M. Paul Hallez.

— Recherches expérimentales sur les relations entre la pression artérielle et les doses de chloroforme absorbées ; l'examen continu de la pression artérielle permet d'éviter sûrement tous les accidents de l'anesthésie chloroformique, quel que soit le procédé de chloroformisation employé. Note de M. Tissot.

— Etude comparative de la cage autoconductrice et du lit condensateur dans le traitement de l'hypertension artérielle par la d'Arsonvalisation. Note de MM. A. Moutier et A. Challamel.

— De l'action du radium sur la Torpille (*Torpedo marmorata*). Note de M. Mendelssohn.

— Sur la tectonique de la région située au nord de la Montagne Noire. Note de M. Jules Bergeron.

— Variation de la température quotidienne dans la haute atmosphère. Note de M. L. Teisserenc de Bort.

— M. A. Blot demande l'ouverture d'un pli cacheté, contenant un « Mémoire sur l'Aviation mécanique ».

Séance du 20 février. — Observation de l'éclipse partielle de Lune du 19 février 1905, par M. Bigourdan.

— Sur une nouvelle méthode de synthèse de dérivés alcoylés de certains alcools cycliques saturés : Préparation d'homologues du menthol. Note de MM. A. Haller et F. March.

Ce procédé consiste à faire réagir à 220-225°, en autoclave, les alcools sodés sur les cétones cycliques contenant le complexe

$$\left\langle \begin{array}{l} CH^2 \\ \,| \\ CO \end{array} \right.$$

notamment la β-méthylcyclohexanone. Avec l'alcool propylique sodé on obtient simultanément du β-méthylhexanol (fusion 116,117°), du 1-méthyl-4-propylcyclohexanol-3 ou β-méthyl-ε-propylcyclohe-

xanol. Ebullition 111-113°. D_4^0 — 0,9105 ; pouvoir rotatoire $(\alpha)_D$ — 18° ; enfin une huile jaune épaisse distillant vers 250°C.

On obtient de même avec l'alcool isobutylique sodé et l'alcool amylique sodé le 1-méthyl-4-isobutyl-cyclohexanol-3 et le 1-méthyl-4-isoamylcyclohexanol-3.

— Sur les Palinurides et les Eryonides recueillis dans l'Atlantique oriental par les expéditions françaises et monégasques. Note de M. E. L. Bouvier.

— Application aux nitriles de la méthode d'hydrogénation directe par catalyse : synthèse d'amines primaires, secondaires et tertiaires. Note de M. Paul Sabatier et J. B. Sanderens.

Par hydrogénation à une température peu élevée, comprise entre 180° et 220° des nitriles, il se fait une réaction complexe qui donne naissance à la fois à des amines primaires, secondaires et tertiaires et qui tend d'autant plus à prédominer que l'hydrogénation est conduite à une température plus haute. Cependant avec les nitriles aromatiques, les résultats sont moins satisfaisants, la production d'un carbure et d'ammoniaque tend à devenir prépondérante.

— M. le Secrétaire perpétuel présente le tome II des *Œuvres de Laguerre*, publiées sous les auspices de l'Académie des sciences, par MM. Hermite, Poincaré et Rouché, membres de l'Institut.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les ouvrages suivants :

1° Laboratoire scientifique international du Mont-Rosa. Travaux de l'année 1903, publiés par M. A. Mosso, Directeur du Laboratoire de physiologie du Mont-Rosa.

2° Accumulateurs électriques, par M. L. Jumau.

— La grande tache solaire de février 1905. Note de M. Th. Moreux.

— La série de Taylor sur le cercle de convergence. Note de M. Paul Dienes.

— Sur les équations différentielles du second ordre renfermant un paramètre. Note de M. G. Tzitzeica.

— Sur l'intégration approchée des équations différentielles. Note de M. Emile Cotton.

— Sur le mode de fonctionnement du différentiel des automobiles. Note de M. A. Petot.

— Sur le coefficient d'aimantation du bismuth et sur quelques points de repère dans l'échelle diamagnétique. Note de M. Georges Meslin.

— Sur les perborates. Note de M. P. Mélikoff.

Réclamation de priorité au sujet d'une communication de M. Jaubert sur les perborates.

— Sur l'acide lactyllactyllactique et le dilactide de l'acide lactique inactif. Note de MM. Jungfleisch et Godchot.

En distillant sous faible pression à 250° de l'acide lactique bien sec, on obtient un produit cristallin en petites aiguilles incolores groupées en masses rayonnées. Il fond très nettement à 39° et bout sans altération à 235°-240° sous 0,020 m. de pression. Il est très hygroscopique et régénère l'acide lactique. Ce corps est l'acide lactyllactyllactique.

$$\underset{\displaystyle |\atop CH^3}{OH - CH} - CO^2H + \underset{\displaystyle |\atop CH^3}{OH - CH} - CO^2H + \underset{\displaystyle |\atop CH^3}{OH - CH} - CO^2H$$

$$= OH - \underset{\displaystyle |\atop CH^3}{CH} - CO^2 - \underset{\displaystyle |\atop CH^3}{CH} - CO^2 - \underset{\displaystyle |\atop CH^3}{CH} - CO^2H + 2H^2O$$

il possède une fonction acide, une fonction alcoolique et deux fonctions, éther-sel.

Ce n'est pas un composé cyclique.

En même temps que ce dérivé, il se forme du dilactide.

— Sur la carbimide de la (*l*) leucine naturelle. Note de MM. Hugounenq et Morel.

La carbimide de la leucine naturelle étant très instable, on l'obtient à l'état d'éther éthylique en faisant réagir le $COCl^2$ dissous dans le toluène sur l'éther éthylique de la leucine. Il se forme dans cette réaction un mélange de carbimide

$$COAz - \underset{\displaystyle |\atop COOC^2H^5}{CH} - CH^2 - CH\left\langle {CH^3 \atop CH^3} \right.$$

et d'urée bisubstituée.

$$CO\left\langle \begin{array}{l} AzH - \underset{\displaystyle |\atop COOC^2H^5}{CH} - CH\left\langle {CH^3 \atop CH^3} \right. \\ AzH - \underset{\displaystyle |\atop COOC^2H^6}{CH} - CH\left\langle {CH^3 \atop CH^3} \right. \end{array} \right.$$

La carbimide bout à 120°-130° sous 18 millimètres, l'urée bout à 180-190° sous 18 millimètres.

— Sur les perborates. Note de MM. J. Bruhat et H. Dubois.

D'après cette note, les perborates cèdent facilement leur oxygène actif aux protoxydes pour la transformer en peroxydes. Ils décomposent le permanganate de potassium et avec les sels alcalino-terreux, ceux de zinc et de nickel, ils forment des perborates par double décomposition. Le perborate de potassium s'obtient en précipitant avec précaution par l'alcool une solution de biborate de potassium dans

l'eau oxygénée. On peut préparer par électrolyse de l'orthoborate de sodium, du perborate quadrihydraté, qui peut aussi obtenir par action de l'eau oxygénée sur l'orthoborate ou du peroxyde de sodium sur l'acide borique.

— A propos de l'assimilation en dehors de l'organisme. Note de M. Ch. Bernard.

— Sur la composition des eaux-de-vie de vin. Note de M. X. Rocques.

Dans cette note, M. Rocques donne le résultat fourni par l'analyse des eaux-de-vie de la région Charentaise et provenant de la distillation des vins de la récolte 1904.

Ces résultats sont exprimés en grammes par hectolitre d'alcool à 100°.

	Maximum	Minimum	Moyenne
Acides	377	10	18,6
Aldéhydes	33,5	8,8	14,6
Ethers	213,0	65,9	121,0
Alcools supérieurs	292,4	115,0	211,4
Total ou coefficient non alcool	475,6	280,1	767,5
Somme alcools supérieurs + éthers	429,0	435,8	338,9
Rapport $\frac{\text{alcools supérieurs}}{\text{éthers}}$	4,4	0,7	1,9
Furfurol	4,4	0,2	2,4

— Prévision d'une réaction chimique formant un système monovariant. Note de M. Camille Matignon.

Il est possible de prévoir les réactions chimiques en utilisant, d'une part, la loi des phases ou la loi d'action de masse et, d'autre part, une autre loi que l'on peut appeler la *loi de Constance* de la variation d'entropie aux températures correspondantes. Si l'on n'envisage, par exemple, que les réactions dans lesquelles il n'intervient que des corps solides et des corps gazeux et ces derniers se trouvent tous dans le même membre de l'équation, le système étant monovariant : pour que la réaction soit possible, il est *nécessaire* que la chaleur dégagée, à la température où la pression de dissociation est normale, soit plus grande que la somme des chaleurs de fusion et de volatilisation moléculaires du corps gazeux.

— Deux lianes caoutchoutifères méconnues. Note de M. de Wildeman.

Ces deux lianes sont le *Baissea gracillima* et le *Periploca nigrescens*.

— Un caféier nouveau de l'Afrique centrale. Note de M. Aug. Chevalier.

Il existe dans les galeries forestières des affluents orientaux du Chari, entre 8° et 8°,30' latitude nord, un caféier, le Coffea excelsa qui, à l'état adulte, peut atteindre exceptionnellement une hauteur de 20 mètres. La teneur en caféine du café produit par ce caféier est de 1,89 %. Du reste, le café doit être rangé parmi les meilleures sortes actuellement connues.

— Sur l'appareil secréteur des diptérocarpées. Note de M. Guérin.

— De l'action qu'exercent les basses températures sur les spores des Algues. Note de M. Teodoresco.

— Un nouveau type de grégarine à cytoplasme métamérisé. Note de M. Louis Léger.

— Variations géographiques des pleuronectides. Note de M. A. Cligny.

— L'extension des états fonctionnels de l'oreillette au ventricule se fait-elle par voie musculaire ou par voie nerveuse. Note de M. H. Kronecker.

— Variation des processus morbides suivant la composition des organes. Note de MM. Charrin et Le Play.

— Hydrolyse du glycogène hépatique produite par l'injection de l'amylase dans la veine porte. Note de M. Pariset.

— Sur l'excitation des nerfs par les ondes électriques très brèves. Note de M. Louis Lapicque.

— Reproduction expérimentale de la lèpre chez le singe. Note de M. Ch. Nicolle.

— Sur le rôle des charriages dans les Pyrénées de la Haute-Garonne et de l'Ariège. Note de M. Léon Bertrand.

— Sur les météorites d'Amana. Note de M. G. D. Hinrichs.

— Les lions des cavernes. Note de M. Marcellin Boule.

— M. G. Ramirez adresse une note ayant pour titre : « Essai sur un nouveau procédé de navigation aérienne. »

Séance du 27 février. — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient d'éprouver dans la personne de M. Emile Fernet, inspecteur général de l'Instruction publique qui, depuis 1866, était chargé, sous la direction des secrétaires perpétuels, de la rédaction des *Comptes rendus*.

— Précautions à prendre dans le mode d'exécution de certaines recherches de haute précision. Note de M. Lœwy.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'ouvrage suivant : « Malgaigne (1806-1865). » Etude sur sa vie et ses idées, d'après ses écrits, des papiers de famille et des souvenirs particuliers, par E. Pilastre.

— Sur l'observation de l'éclipse de lune du 19 février 1905. Note de M. Puiseux.

— Sur une application du diaphragme-iris en astronomie. Note de M. Salet.

— Familles de Lamé à trajectoires orthogonales planes, familles de surface à lignes de courbure plane. Note de M. G. Carrus.

— Sur les surfaces algébriques du genre zéro. Note de M. Frederigo Enriques.

— Sur les fonctions d'une infinité de variables. Note de M. Maurice Fréchet.

— Sur quelques théorèmes de Riemann. Note de M. P. Fatou.

— Indétermination de la trajectoire limite des planeurs rigides. Note de M. Marcel Brillouin.

— Sur l'intensité des impressions photographiques produites par de faibles éclairements. Note de M. C. Gutton.

Sur une photographie négative, les contrastes sont exagérés dans les régions très peu éclairées et atténuées dans les régions plus éclairées. Sur l'épreuve positive, les différences d'éclairement sont, au contraire, fidèlement reproduites.

— Sur les rayons cathodiques émis par l'anode. Note de M. E. Rogovsky.

— Tension superficielle d'un diélectrique dans le champ électrique. Note de M. Ch. Fortin.

Quand la surface de séparation de deux diélectriques fluides est placée dans un champ électrique, on sait qu'il se manifeste des attractions et, pour interpréter certaines expériences de cette nature, on est conduit à se demander si la tension superficielle n'est pas modifiée sous l'action du champ. Il résulte d'expériences faites sur le pétrole que, dans un champ électrique de 20 000 volts par centimètre, normal à la surface, la variation relative à la tension superficielle de ce liquide est inférieure à $\frac{1}{450}$.

— Sur les spectres des fluorures alcalino-terreux dans l'arc électrique. Note de M. Ch. Fabry.

Le fluorure de strontium, introduit dans l'arc électrique, donne un spectre analogue à celui du fluorure de calcium. Les deux spectres présentent la particularité suivante : chacune des raies est, en réalité, la tête d'une bande à raies tellement serrées que l'on réussit à peine à les séparer. Si, dans une séries de têtes de bandes, on numérote les têtes, à partir d'une origine et dans un sens quelconque, la fréquence N de la tête numérotée m s'exprime par une fonction entière et du second degré en m.

$$N = A - (Bm + C)^2$$

Les valeurs des constantes B et C dépendent de l'origine et du sens du numérotage. Si l'on considère les séries analogues des deux fluorures, la constante A est toujours plus grande dans le cas du calcium que pour le strontium : en d'autres termes, les séries se déplacent vers les grandes longueurs d'onde lorsque le poids atomique du métal augmente. On sait qu'il en est de même pour le spectre des métaux ;

2° La constante C a la même valeur pour les séries analogues des deux sels ;

3° La constante B diminue lorsqu'on passe d'une série du calcium à la série analogue du strontium.

— Sur l'ionisation due à l'émanation du radium. Note de M. William Duane.

Si l'on introduit brusquement de l'émanation du radium dans un récipient disposé pour les mesures, le courant électrique de saturation que l'on peut faire passer à travers le gaz contenu dans ce récipient croît rapidement pendant les 10 premières minutes, puis plus lentement, et atteint une valeur maximum au bout de 3 heures. Théoriquement, la relation entre le courant et le temps t compte à partir du moment où l'émanation a été introduite dans l'appareil, serait de la forme

$$i = A + Bf(t)$$

Le second terme correspond à l'apparition progressive de la radioactivité induite, A et B dépendent de la forme du récipient et de la quantité d'émanation ; ils restent constants tant que l'émanation elle-même n'a pas diminué d'une manière appréciable.

La quantité d'émanation émise par une solution de radium est proportionnelle à la masse du sel et du temps. Il est important de connaître l'ionisation produite par une *quantité d'émanation unité* dans des conditions données. Si l'émanation est enfermée dans un récipient, une partie de sa radiation est absorbée par les parois. Or, l'expérience démontre que les courants initiaux sont très exactement représentés par l'expression $d = b - k\frac{S}{V}$, S étant la surface du récipient, V le volume, b et K des constantes. Cette équation peut s'interpréter de la façon suivante : On peut supposer que la radiation absorbée par ces parois et la radiation secondaire qui peut en résulter sont proportionnelles à la surface et à la quantité d'émanation contenue par unité de volume d'air. Si la quantité d'émanation contenue dans l'unité de volume est inversement proportionnelle au volume total, l'effet dû aux parois est donc proportionnel au rapport S à V.

— Sur la purification de la gadoline et sur le poids atomique du gadolinium. Note de M. G. Urbain.

La matière première qui a servi à cette étude était constituée par de la gadoline ne renfermant que quelques centièmes d'impuretés. Elle provenait des traitements de l'europium et des traitements de l'élément Zδ. Le poids de cette gadoline brute dépassait 1 kilogramme. On a éliminé les fractions renfermant encore de l'europium et les fractions riches en Zδ et on a fractionné cette gadoline dans l'acide nitrique de densité 1,3 à l'état de nitrate double de gadolinium et de nickel.

$$2(AzO^3)^3Gd + 3(AzO^3)^2Ni + 24H^2O$$

La détermination du poids atomique du gadolinium au moyen de cette gadoline a donné, comme valeur la plus probable, le nombre 157,23.

— Sur quelques osmionitrites et sur un nitrite d'osmium. Note de M. Wintrebert.

Plusieurs nitrites complexes d'osmium et de potassium ont été signalés, ce sont :

L'osmylnitrite.	$OsO^2(AzO^2)^4K^2$
L'osmyloxynitrite	$OsO^3(AzO^2)^2K^2$ 3 H^2O
L'osmionitrite	$Os(AzO^2)^5K^2$

L'osmionitrite de potassium s'obtient par réaction d'un excès d'azotite de potassium sur le chloroosmiate du même métal à la température de 80° environ

$$OsCl^6K^2 + 7AzO^2K = Os(AzO^2)^5K^2 + 6KCl + AzO^3K + AzO$$

Il est indispensable d'agir à l'abri de l'air. On a pu préparer un certain nombre d'osmionitrites par double décomposition. Si l'on cherche à isoler l'acide osmionitreux par décomposition du sel de baryum au moyen de l'acide nitrique, on obtient un corps acide en solution qui est vraisemblablement de l'acide

osmionitreux $Os(AzO^2)^5H^2$. Quand on cherche à concentrer cette dissolution, il se produit lentement à froid, rapidement à chaud, un abondant dégagement de vapeurs nitreuses. Le corps obtenu répond à la formule de l'azotite d'osmium $Os(AzO^2)^3$.

— Constituant spécial obtenu dans la trempe d'un bronze d'aluminium. Note de M. Pierre Breuil.

L'alliage de cuivre et d'aluminium dénommé *fortior* est fabriqué par MM. Agésilas et Cie. Cet alliage fond entre 1 010° et 1 030° et présente un point singulier entre 690°-730°. Il se forge très bien à toutes les températures, depuis le rouge sombre jusqu'au rouge cerise clair. Ce métal a été trempé à des températures croissantes à partir de 550°. Or, à 650° autour du point singulier, le métal présente un nouveau constituant au milieu de lambeaux paraissant appartenir au constituant granulaire de la trempe à 550°. Ce nouveau constituant se présente à l'état de fines aiguilles s'enchevêtrant à la manière des aiguilles de la martensite des aciers trempés.

— Sur le décahydronaphtol-β et l'acétohydrure de naphtaline. Note de M. Henri Leroux.

L'hydrogénation du naphtol-β au-dessous de 200° par la méthode de MM. Sabatier et Sanderens donne un mélange de plusieurs hydronaphtols qui, soumis à une nouvelle hydrogénation, donne le décahydronaphtol-β. Ce nouveau corps est cristallisé en aiguilles incolores fusibles à 75°, insolubles dans les solutions alcalines, distillant à 230° sous la pression ordinaire et à 115° sous 13 millimètres. Il est entraîné à la distillation par la vapeur d'eau.

Chauffé avec du bisulfate de potassium, il donne l'octohydrure de naphtaline $C^{10}H^{16}$ qui est un liquide de densité 0,910 à 0° et 0,9009 à 13°. Il bout à 190° (corr.). Cet octohydrure fixe 2 molécules de brome.

— Sur l'anéthoglycol (glycol de l'anéthol). Note de MM. Varenne et L. Godefroy.

En traitant l'anéthol bibromé par la potasse alcoolique, on obtient le glycol de l'anéthol. C'est un liquide épais, de couleur ambrée et à odeur légèrement aromatique et douçâtre. Sa densité est de 1,013 à 17°. Il bout à 245°-250° sans se polymériser.

Il se produit, d'après l'équation suivante :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CHBr - CH.\,Br - CH^3 \\ O.\,CH^3 \end{matrix}\right. + 2\,KHO = 2\,KBr + C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CHOH - CH - OH - CH^2 \\ OCH^3 \end{matrix}\right.$$

— Caractères des muscles polygastriques. Note de M. Chaine.

— Sur les glandes (salivaires, céphaliques et métathoraciques) de quelques hémiptères. Note de M. L. Bordas.

— La résorption phagocytaire des éléments reproducteurs dans les vésicules séminales du *Lumbricus herculeus* sav. Note de M. Louis Brasil.

— Sur l'importance pratique de l'exploration de la pression artérielle pour éviter les accidents de l'anesthésie. Note de M. L. Hallion.

— Influence de l'émanation du radium sur la toxicité des venins. Note de M. C. Phisalix.

L'émanation du radium non seulement est microbicide, mais détruit les principes toxiques des venins. La solution aqueuse de ces derniers devient opalescente par suite d'une agglutination de fines particules en suspension dans le liquide, il y a altération profonde des principes actifs dont la cause est inconnue.

— Etude comparative sur l'action de la cage autoconductrice et du lit condensateur dans le traitement de l'hypertension artérielle par la d'Arsonvalisation. Note de MM. A. Moutier et A. Challamel.

— Différentes sortes d'otites scléreuses. Npte de M. Marage.

— Action atrophique glandulaire des rayons X. Note de M. Foveau de Courmelles.

— Sur l'application de la thermométrie au captage des eaux d'alimentation. Note de M. E. A. Martel.

— La formation charbonneuse sénonienne des Balkans. Note de M. de Launay.

— Sur l'uniformité de composition des météorites d'Amana. Note de M. G.-D. Hinrichs.

« L'analyse chimique des pierres météoriques est assez pénible et très difficile, mais de peu de valeur scientifique, dit M. Hinrichs ; même la détermination du fer nickelé magnétique est, le plus souvent, illusoire. J'ai reconnu la justesse de cette opinion de von Rath, quand j'ai examiné, par ces moyens, les météorites d'Amana (Iowa County-Iowa. Et.-Un.), masse cosmique pesant 204 kilogrammes comprenant 85 pierres météoriques. J'avais reconnu de petites masses sidériques et les déterminations par les procédés communs m'avaient donné 5 à 30 °/₀ de fer. Dans les mêmes circonstances, von Rath s'est tourné vers la détermination du poids spécifique. »

L'application de cette méthode a permis de reconnaître que les pierres d'Amanra ont le même poids spécifique et que, par conséquent, elles contiennent la même proportion de fer, à 0,5 °/₀ près.

— M. Daniel von Lagerlof adresse une note en allemand intitulée : *Recherches thermochimiques sur la constitution des carbures d'hydrogène.*

— M. H. Pécheux adresse une note intitulée : *Action de l'aluminium et de quelques alliages d'aluminium sur l'eau de quelques solutions salines.*

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 1er février 1905.

Colorants sulfurés, leur fixation. — M. Favre communique au Comité une série de couleurs au soufre fixées à l'aide de l'hydrosulfiteformaldéhyde et que l'auteur a appliquées en grand. Les matières colorantes représentées dans ce travail sont : le noir immédial, le bleu pur immédial, le jaune immédiat, le bordeaux immédiat, les noir, bleu pur, jaune, orange, bordeaux immédiats.

Le Comité vote l'impression de ce travail au Bulletin.

Enlevages sur rouge de paranitraniline et diazoïques. — M. Henri Schmid a réuni en un seul rapport l'examen des plis cachetés énumérés au sommaire et concernant les enlevages à l'hydrosulfiteformaldéhyde. Le Comité, après avoir entendu la lecture de ce travail, en vote l'impression au Bulletin ; en voici un extrait :

Le pli cacheté N° 1441, de M. C. Kurz, du 13 janvier 1904, traite principalement des enlevages colorés sur rouge de paranitraniline au moyen de l'hydrosulfite de soude formaldéhyde et de colorants basiques au tanin. Aucun des procédés, préconisés par M. Kurz, n'est pratique : celui qui s'appuie sur l'addition, au blanc enlevage, de matières colorantes basiques *sans fixateur* est inemployable, et celui qui prescrit l'emploi de tanin à côté des colorants basiques n'écarte pas les difficultés inhérentes à ce genre de couleurs. Une variante qui consiste à mettre le mordant tannique à la fois dans la couleur et sur le tissu n'est qu'une complication inutile. Le rapporteur propose de déposer le pli Kurz aux archives. — Approuvé.

Le pli cacheté de MM. Kœchlin frères N° 1417, du 31 août 1903, décrit un procédé qui repose sur la préparation en tanin du tissu teint en azoïque avec impression de l'hydrosulfiteformaldéhyde, additionné de colorant basique. On réalise ainsi, par vaporisage, l'enluminage multicolore des fonds azoïques. Ce procédé, préconisé par M. A. Romann, a rendu d'excellents services aussi longtemps qu'on ne connaissait pas les moyens de remédier aux inconvénients des couleurs tanniques directes. Le rapporteur propose l'insertion du pli de MM. Kœchlin frères dans le Bulletin.

Le procédé décrit dans le pli cacheté de la Manufacture E. Zundel, de Moscou, N° 1421, du 29 septembre 1903, dont les auteurs sont MM. L. Baumann et J Frossard, réalise l'impression sur fond azoïque des enlevages colorés renfermant simultanément et l'hydrosulfiteformaldéhyde et la matière colorante basique et le tanin, — plus de l'acide phénique. En présence de ce bon dissolvant d'une acidité faible l'hydrosulfiteformaldéhyde se maintient intact, les couleurs ne moussent pas, s'impriment bien et se conservent pendant des semaines. Son emploi a permis à la maison Zundel de pousser le genre enluminage multicolore sur azoïque, etc., à un haut degré de perfection. Le Comité vote, sur la proposition de M. Schmid, la publication du pli cacheté de la manufacture E. Zundel dans le Bulletin.

Le pli cacheté, de la même maison, N° 1437, du 2 janvier 1904, complète des plis antérieurs par des additions intéressantes dues à MM. L. Baumann, J. Frossard et G. Thesmar. La partie la plus importante de cette communication est la préparation et l'emploi du *rongeant alcalin ;* l'hydrosulfite de soude, en présence de soude caustique en excès, acquiert une stabilité qui rappelle celle des produits de condensation des hydrosulfites avec les aldéhydes, et les couleurs d'enlevage composées avec ce corps rongent des colorants qui résistent à l'hydrosulfiteformaldéhyde, par exemple, le grenat d'α-naphtylamine.

Les Farbwerke de Hœchst ont réclamé, dernièrement, la priorité de la découverte du rongeant alcalin en se basant sur deux dépôts de brevet allemand, du 8 et du 22 août 1903, concernant un *procédé de préparation d'hydrosulfites concentrés stables.* Ces dépôts de brevets sont restés inconnus puisqu'ils ont été retirés par leurs auteurs avant leur exposition.

Le premier de ces brevets revendique un « Procédé pour la préparation d'hydrosulfites stables concentrés consistant dans la précipitation des hydrosulfites de leurs solutions au moyen d'alcalis caustiques » ; le second, un « Procédé pour rendre stables les hydrosulfites en les précipitant de leurs solutions par un excès d'alcali caustique et en rajoutant de l'alcali au précipité, c'est-à-dire en y laissant subsister une quantité suffisante d'alcali ».

En ce qui concerne le procédé pur et simple de la précipitation des hydrosulfites de leurs solutions *au moyen des alcalis caustiques*, il se trouve qu'il est postérieur au brevet autrichien de la Badische Anilin und Soda Fabrik N° 5975, du 8 novembre 1900, traitant de préparation et de stabilisation des hydrosulfites solides et qui revendique, entre autres, la priorité de la préparation d'hydrosulfites solidse en remplaçant dans la précipitation de leurs solutions le sel marin par de la soude caustique solide ou en solution.

Pour ce qui concerne la méthode d'enlevage à l'aide d'hydrosulfite *alcalin*, elle se trouve par le fait indiquée et protégée dans le D. R. P. de la Badische Anilin und Soda Fabrik N° 133478, du 19 janvier 1900, qui traite d'un « Procédé d'enlevage à l'aide d'hydrosulfite ». La revendication de ce brevet est formulée dans les termes suivants : « Procédé d'enlevage sur textiles teints moyennant des solutions d'hydrosulfites concentrés ou d'hydrosulfites solides additionnés ou non de dissolvants (tels que : acétine, *glycérine*, etc.), d'*alcalis*, de sels d'une action alcaline, etc. »

Par contre, il ressort des dépôts de Hœchst que cette maison a été la première à insister sur l'action conservatrice particulière que produit l'alcali caustique fixe en excès sur les hydrosulfites et à l'avoir mis en relief.

Le Comité de chimie décide de placer aux archives les dépôts de brevet des Farbwerke.

Pli cacheté de M. Paul Jeanmaire N° 1462, du 13 avril 1904. — L'inventeur a rendu pratique l'impres-

sion des couleurs d'enlevage au tanin et aux colorants basiques en faisant intervenir, comme dissolvant particulier, l'aniline ou d'autres bases aromatiques. L'aniline a le double avantage de produire une parfaite dissolution de tous les ingrédients de la couleur d'enlevage et de permettre même l'emploi d'hydrosulfiteformaldéhydes de mauvaise qualité dont elle paraît arrêter la décomposition. Les couleurs d'impression à base d'aniline sont d'une inaltérabilité presqu'illimitée ; elles se comportent à l'impression d'une façon exemplaire.

M. H. Schmid propose l'insertion du pli de M. Jeanmaire dans le Bulletin, accompagné d'un échantillon réalisé par le procédé en question. — Approuvé.

Le pli N° 1401, du 4 juillet 1903, de MM. A. Dondain et G. Corhumel, indique un moyen de produire du jaune de chrome chimiquement fixé et grand teint sur rouge para, moyen que M. H. Schmid a vérifié et auquel il n'a pas trouvé d'antériorité.

Comme le procédé se trouve indiqué en détail dans le procès-verbal du Comité du 4 janvier 1905, le Comité s'abstient de le faire réimprimer dans le texte du Bulletin et décide, sur la demande du rapporteur, de le classer dans les archives.

Hydrosulfites stables sans formaldéyde. Eradites. — M. Henri Schmid complète ses communications à ce sujet. — A côté de l'*éradite B* qui est composé d'un mélange de soude, glycérine et d'hydrosulfite de soude ordinaire anhydre $Na^2S^2O^4$ et qui constitue le rongeant principal sur bordeaux de naphtylamine, la Badische Anilin und Soda Fabrik a créé un nouvel éradite, l'*éradite C*, qui a la composition $NaHSO^2 + CH^2O + 2aq$ et qui est donc identique avec le bihydrosulfiteformaldéhyde de MM. Baumann, Thesmar et Frossard, obtenu par scission de l'hydrosulfiteformaldéhyde ordinaire

$$Na^2S^2O^4 + 2\,CH^2O + 3\,aq\ (^1)$$

Ce nouveau produit est beaucoup plus efficace que l'hydrosulfiteformaldéhyde ordinaire, ce qui s'explique par le fait qu'il ne renferme pas, comme ce dernier, du lest inutile sous forme de bisulfite de soude formaldéhyde. Il ronge avec 200 grammes par litre le rouge de para en blanc et, dans les contions connues, en multicolore.

L'échantillon rouge enluminé, présenté par M. H. Schmid, a été obtenu en remplaçant dans le procédé Jeanmaire, à l'aniline, l'hydrosulfite de soude formaldéhyde ordinaire par l'*éradite C*.

D'après un brevet tout récent de la Badische Anilin und Soda Fabrik, qui a été publié le 25 janvier de l'année courante, on peut remplacer la soude caustique, dans la préparation d'hydrosulfites stables, tel que l'éradite B, par des solutions saturées de sels, par exemple, de sel de cuisine. Ce sel exerce une action stabilisante surprenante sur les couleurs d'enlevages à l'hydrosulfite de soude et les couleurs ainsi composées peuvent alors aussi servir pour enlevage sur fibres animales (brevet français 3705, du 17 septembre 1904).

Manuel sur les machines de teinture, de M. Gust. Ullmann. — M. Léon Bloch rend compte au Comité du résultat de l'examen qu'il a fait du livre de M. Ullmann. Cet ouvrage, dit le rapporteur, est intéressant, très documenté, et appelé à rendre des services aux industriels qui blanchissent et teignent les matières textiles, avant tissage. L'auteur décrit minutieusement les appareils qui fonctionnent actuellement, ainsi que ceux projetés et brevetés sur plans. L'ouvrage en question est surtout consacré à la partie mécanique, c'est-à-dire à la description des machines. Sa partie chimique se rapportant au blanchiment et à la teinture est très sommaire, et tout au plus esquissée. Mais tel qu'il est, ce livre est instructif et offrira aux teinturiers ample matière à comparaison.

---

(1) Voir le procès-verbal du 9 novembre 1904, p. 6.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

Séance du 23 décembre 1904.

Programme des prix. — Sur une proposition de M. Emile Blondel, le prix XII, concernant l'introduction dans le commerce d'une matière colorante pouvant remplacer le campêche, est supprimé. Sur une proposition de M. Justin-Mueller, ce prix est remplacé par le suivant : « Médaille d'or pour un rongeant pratique sur colorant soufré offrant de réels avantages sur les enlevages au chlorate. »

Le prix XVI est légèrement modifié. Sur la proposition de M. Emile Blondel ce prix, concernant l'introduction d'un procédé utile à la fabrication des toiles peintes, est rendu accessible à l'industrie de la teinture, en ajoutant « ou à la teinture ».

Plusieurs membres proposent de supprimer le prix XXVI pour lequel notre Société a décerné une médaille dans le courant de l'année. Sur la proposition de M. Victor Michel, ce prix est maintenu en le modifiant comme suit : « Médaille d'argent pour un enlevage sur colorants directs donnant des blancs au moins aussi beaux que ceux que l'on obtient avec hydrosulfite-formaldéhyde sur rouge de paranitraniline et ne jaunissant pas à la longue comme ceux à base d'étain. »

Noir d'aniline. — M. O. Piequet continue à lire la suite de son travail, qui donne lieu à quelques discussions intéressantes.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé pour la production d'une masse durcissant dans l'eau au moyen de scories de hauts-fourneaux granulées et de chaux. C. Renfert, à Beckum. — (Br. allemand 150769, du 8 janvier 1903.)

Le mélange de scories granulées et de chaux vive est traité par la vapeur surchauffée, la masse obtenue est séchée et moulue.

Procédé pour la production de ciment de Portland. Friedrich-Karl-Wilhelm Timm, à Hambourg. — (Br. allemand 149499, du 4 avril 1903.)

Les matières premières sont d'abord débarrassées de la majeure partie ou de la totalité de leur acide carbonique au four circulaire, moulues et calcinées dans un four à réverbère.

Procédé pour la production de pierres artificielles. Eduard Pohl, à Harsum, Hanovre. — (Br. allemand 150628, du 15 juillet 1903.)

On obtient ces pierres artificielles en pressant dans des moules un mélange de sable avec toute sorte de ciment, exposant les pierres à l'action de l'air ou de l'eau et calcinant.

Procédé pour la production de ciment. Carl Müller, à Lunebourg. — (Br. allemand 150868, du 2 décembre 1902.)

Un mélange de sulfate de chaux et de chlorure de baryum est additionné d'une base susceptible de former un oxychlorure, comme la magnésie, l'oxyde de plomb, etc.

Procédé pour la production d'un enduit à la surface interne des fours à ciment rotatifs. Eduard-Henry Hurry, à Bethlehem, Pennsylvania, et Harry-John Seaman, à Catasauqua, Pennsylvania. — (Br. allemand 150845, du 25 juillet 1899.)

La surface interne des fours rotatifs est d'abord recouverte d'un sel que l'on fait fondre à la température appropriée. Sur la couche visqueuse ainsi obtenue, on étend une couche de ciment et on fait fondre le tout.

Procédé pour la production de ciment au moyen de scories. D[r] Hermann Passow, à Hambourg. — (Br. allemand 151228, du 19 août 1902.)

Ce ciment s'obtient en mélangeant des scories vitreuses qui, réduites en poudres, ne réagissent pas avec l'acide carbonique, et des scories dévitrifiées sur lesquelles l'acide carbonique exerce, en présence d'eau, une action énergique.

Procédé pour la production de pierres artificielles au moyen de magnésie, d'acide chlorhydrique et de matériaux de remplissage. Carl Grayen, à Bonn-s/R. — (Br. allemand 151252, du 27 mai 1902.)

On fait agir l'acide chlorhydrique concentré sur la magnésie et on neutralise ensuite l'acide par un excès de magnésie en incorporant à la masse des matériaux de remplissage, comme l'amiante, etc. On peut aussi neutraliser en partie l'acide par l'ammoniaque.

Procédé pour la production de pierres artificielles. Adolphe Seigle, Lyon-Monplaisir. — (Br. allemand 151377. du 9 août 1902.)

Dans la production de calcaires artificiels au moyen de chaux et de sable, on ajoute à la masse de l'oxyde de zinc qui cimente les particules de chaux.

Procédé pour la production de plâtre. William Brothers, à Beechwood, Angleterre. — (Br. allemand 151462, du 16 juillet 1903.)

On fait chauffer du sulfate de chaux de n'importe quelle provenance dans des solutions salines à une température supérieure à 100° et on sèche, à une température qui n'est pas inférieure à 80°, les cristaux de sulfate de chaux anhydre.

Procédé pour la production de ciment de Portland par calcination à la flamme oxydante des scories de hauts-fourneaux granulées à l'eau. Carl von Forell, à Hambourg. — (Br. allemand 151588, du 13 décembre 1901.)

Les scories sont étonnées immédiatement à la sortie du four et la masse obtenue est moulue.

Procédé pour la production de ciment Sorel colorié. D[r] Jacob Abel, Friedrich Janson et Emil Rocke, à Mannheim. — (Br. allemand 151589, du 9 octobre 1902.)

Dans la production de ciment colorié, on peut employer, à la place des oxydes métalliques, les chlorures correspondants qui se transforment en oxydes par double décomposition avec les matériaux basiques de ciments.

Ciment. M.-W. Marsden, à Philadelphie. — (Br. américain 763685. — 13 août 1903. — 28 juin 1904.)

On mélange de la chaux en poudre avec des cendres de charbon, on fond et pulvérise.

Marbre artificiel. D. Feldhamer et N. Œlgiesser, à New-York, N.-Y. — (Br. américain 763383. — 20 avril. — 28 juin 1904.)

On fait un mélange de chaux, de cendres de charbon, blanc de zinc, chlorure de zinc et alun de chrome, puis on sature avec une solution de tartre et de chaux.

Pierre artificiélle. H. Mielch, à New-York. — (Br. américain 764250. — 22 octobre 1903. — 5 juillet 1904.)

Cette pierre est constituée par le produit de la réaction de 100 parties magnésie calcinée ; 35 parties chlorure de magnésium ; 5 parties chaux éteinte ; 5 parties de résidu de la fabrication de la soude à l'ammoniaque ; 25 parties d'argile et de 1 000 à 1 200 parties de sable.

Composition pour briques. H.-M. Hanmore, à Los Angeles, Cal. — (Br. américain 767054. — 13 janvier 1903. — 9 août 1904.)

On fait un mélange de terre de diatomées, de chaux et d'argile, la chaux doit être en excès sur l'argile et la terre de diatomées en excès sur la chaux.

Procédé de coloration des pierres cristallines naturelles. E. Klie, à Charlottenbourg. — (Br. américain 770643. — 20 avril, — 20 septembre 1904.)

Les pierres renfermant du carbonate de chaux sont nitrées, puis placées dans une solution d'oléate métallique dans l'essence de térébenthine additionnée d'acide acétique.

Ciment résistant aux acides. R. Liebold, à Weimar. — (Br. américain 771080. — 19 mai. — 27 septembre 1904.)

On obtient des ciments imperméables et résistant aux acides, en ajoutant à 100 kilogrammes de ciment non pulvérisé un mélange de 30 grammes de cire végétale du Japon et 20 grammes de chaux dissous dans 8 litres d'eau. On broie ensuite le ciment ainsi traité.

Procédé pour l'obtention d'une substance susceptible de fournir un ciment. P. Steenbock, à Deutsch Wilmersdorf. — (Br. américain 771183. — 22 juin. — 27 septembre 1904.)

On précipite une solution aqueuse de nitrate de glucinium avec une solution d'acide silicique dans une lessive caustique, le précipité est mélangé à un composé obtenu en fondant de la chaux avec de l'aluminium et de la silice anhydre.

Dans une autre revendication, il est question d'ajouter du zinc.

Obtention d'un ciment vitreux. P. Steenbock, à Deutsch Wilmersdorf.— (Br. américain 771184.— 22 juin. — 27 septembre 1904.)

On précipite une solution de nitrate basique de glucinium avec du silicate de soude, le précipité est trituré avec de l'acide orthophosphorique contenant du phosphate d'aluminium et du phosphate de zinc.

Obtention de pierre artificielle au moyen de magnésite. Carl Grogen, à Bonn. — (Br. américain 771062. — 8 juillet 1903. — 27 septembre 1904.)

On mélange de la magnésite et de l'acide chlorhydrique concentré de façon à former un oxychlorure, on ajoute de la magnésite et de l'ammoniaque pour neutraliser (?) la masse et on incorpore un ciment d'aluminium.

Linoléum. E.-V. Clausen, N. Nebel et C. Heilmann, à Skjœlskör. — (Br. américain 773276. — 15 avril 1903. — 25 octobre 1904.)

Comme liant, on se sert d'un mélange de caséïnate et d'albuminate alcalin additionné de soufre.

Obtention d'une substance cornée au moyen de l'acétylcellulose. W.-H. Walker, à New-York. — (Br. américains 774713 et 774714. — 13 novembre 1902. — 8 novembre 1904.)

On fait réagir à chaud et sous pression le thymol sur l'acétylcellulose dans un solvant approprié.

Ciment. Franz Suter, à Berlin. — (Br. américain 774286. — 13 juillet. — 8 novembre 1904.)

Mélange de mélasses, asphalte, résine et alcool.

PRODUITS ORGANIQUES

Procédé pour la production de chlorure d'acétyle. Dr Alfred Wohl, à Charlottenburg. — (Br. allemand 151867, du 18 janvier 1901.)

Le procédé connu qui consiste à faire réagir le chlorure de sulfuryle sur l'acétate de chaux ne donne que des rendements faibles. Les rendements peuvent être considérablement améliorés en broyant pendant longtemps les deux substances à la température ordinaire ou à chaud. Il se forme un composé double solide qui se décompose graduellement en sulfate de chaux et chlorure d'acétyle.

Procédé pour obtenir une émulsion durable d'huile de goudron et de chlorure de zinc aqueux. Berliner Holz-Comptoir, à Charlottenburg. — (Br. allemand 152179, du 14 juillet 1903 ; addition au brevet 139441, du 14 octobre 1900.)

On fait passer un courant d'air dans l'huile de goudron chauffée à 70° et ajoute la solution aqueuse et chaude de chlorure de zinc tout en continuant de faire passer le courant d'air.

Procédé pour la production de peroxyde d'hydrogène chimiquement pur et concentré. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 152173, du 7 juin 1903.)

Une solution de peroxyde d'hydrogène chimiquement pur et dont la concentration peut aller jusqu'à 30 % s'obtient en traitant du peroxyde de sodium par l'acide sulfurique et séparant le peroxyde d'hydrogène par distillation sans éliminer préalablement le sulfate de soude formé.

Procédé pour extraire l'acide titanique de ses mélanges avec le fer, l'aluminium et autres métaux. Dr Carl Dreher, à Fribourg, en Bade. — (Br. allemand 152287, du 9 janvier 1903.)

Le mélange est dissous dans un acide et la solution obtenue est traitée par un métal susceptible de dégager de l'hydrogène sous l'action de l'acide. Le mélange est ensuite à peu près neutralisé par les alcalis ou les terres alcalines, ce qui a pour résultat de précipiter le titane à l'état d'oxydule.

L'hydrogène nécessaire pour la réduction peut aussi être produit en soumettant la solution acide à l'électrolyse.

Procédé pour pulvériser et purifier le spath fluor. Chemische Fabrik C.-A. Propfe et Cie, à Hambourg. — (Br. allemand 152194, du 25 avril 1902.)

Le spath fluor est soumis à une calcination prolongée à une température inférieure à son point de fusion et la poudre obtenue est tamisée.

Procédé pour la séparation du nickel d'avec le cobalt et autres métaux. Hans-Albert Frasch, à Hamilton, Canada. — (Br. allemand 151955, du 24 décembre 1901.)

Les solutions contenant du nickel et du cobalt sont traitées par l'ammoniaque, pour précipiter les autres métaux à l'état d'hydrates, filtrées et additionnées de chlorure d'ammonium. Etendue d'une grande quantité d'eau, la solution laisse déposer de l'hydrate de cobalt, tandis que le composé ammoniacal du chlorure de nickel reste en solution.

Procédé pour la production d'un composé de manganèse dégageant facilement de l'oxygène. Thomas Macalpine, à Londres. — (Br. allemand 152018, du 12 septembre 1899.)

On sature d'acétylène une solution de carbonate alcalin et ajoute une solution de permanganate de potasse.

Procédé pour la production d'hydrocarbures aromatiques faciles à émulsionner. Gesellschaft zur Verwerthung der Boleg'schen wasserlöslichen mineralöle und Kohlenwaggerstoffe, à Berlin. — (Br. allemand 155288, du 6 juin 1899.)

Les hydrocarbures aromatiques, traités en présence d'alcali par l'air sous pression ou l'ozone, sont mélangés avec les solutions de résine et d'huile minérale préparées d'après le procédé décrit dans le brevet 122451. Le mélange ainsi obtenu est ensuite soumis à la pression de 0,5 à 1 atmosphère dans un appareil à distiller sous pression.

Procédé pour séparer à l'état pur le glucinium de ses mélanges avec l'aluminium et le fer. Dr G. von Dordt, à Carlsruhe. — (Br. allemand 155466, du 7 juillet 1903.)

On transforme le mélange en acétates et on épuise par le chloroforme qui dissout l'acétate de glucine. Les acétates obtenus en faisant dissoudre les hydrates dans l'acide acétique doivent être traités par l'acide acétique glacial pour amener l'acétate de glucine à l'état soluble dans le chloroforme (*Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 874.)

Procédé pour la production d'anhydride sulfurique avec emploi d'oxyde de fer ou de pyrite grillée comme substance de contact. Verein chemischer Fabriken, à Mannheim. — (Br. allemand 154084, du 14 mars 1902.)

Ce procédé de fabrication d'anhydride sulfurique consiste à employer, comme substance de contact, de l'oxyde ferrique additionné d'un composé arsenical, ou des résidus de pyrites contenant de l'arsenic. La présence de celui-ci augmente l'action catalytique.

Procédé pour le traitement du graphite brut et des matériaux qui en renferment avec emploi d'huiles minérales et d'eau. Dr Heinrich Putz, à Passau, en Bavière. — (Br. allemand 154516, du 21 septembre 1901.)

Le graphite brut est divisé en présence d'huile et d'eau pour conserver aux lames de graphite leur grosseur naturelle (?). Les impuretés sont éliminées d'abord dans un tambour à action intermittente dans lequel on fait arriver de grandes quantités d'eau et d'huile, ensuite dans un récipient muni d'un réseau de fil de fer.

Procédé pour la production de sels de baryte. Dr G. Schreiber, à Gerstungen. — (Br. allemand 154498, du 1er juin 1902.)

On obtient des sels de baryte en traitant le sulfure de baryum en solution très concentrée par les nitrates ou les chlorures de métaux alcalins, d'ammonium ou de calcium. On procède de la manière suivante : Une solution de sulfure de baryum traitée par un courant d'hydrogène sulfuré et d'anhydride carbonique est concentrée dans le vide et additionnée à froid de nitrate de soude, par exemple, dissous dans une très petite quantité d'eau. Les cristaux de nitrate de baryte formés sont lavés et recristallisés dans l'eau.

Procédé pour la purification de lessives de zinc contenant des composés de fer et de manganèse. Dr Lorenz Lucas, à Hagen en Westphalie. — (Br. allemand 154085, du 1er novembre 1903.)

Lorsqu'on traite par le peroxyde de plomb une solution de sulfate de zinc contenant du fer et du manganèse, les deux derniers métaux sont précipités. La présence d'oxyde ou d'hydrate de zinc favorise la réaction. On peut employer pour purifier les solutions de sulfate de zinc, le dépôt de peroxyde de plomb et de sulfate de plomb provenant des accumulateurs. Le procédé est rapide et peu coûteux.

Procédé pour la purification de l'acide nitrique par distillation. Dr J. Waldbauer, à Louvain, Belgique. — (Br. allemand 155006, du 21 décembre 1902.)

On laisse couler l'acide nitrique sur des matériaux granulés contenus dans une cornue chauffée. L'arrivée de l'acide est réglée de telle sorte qu'il se vaporise entièrement au contact des matériaux de plus en plus chauds.

Procédé pour la production d'acide nitrique. H.-H. Niedenführ, à Berlin, Halensee. — (Br. allemand 155095, du 29 mai 1903.)

Le procédé consiste à intercaler un appareil destiné à produire un appel de gaz entre l'appareil condenseur et l'appareil dans lequel se fait l'oxydation des oxydes inférieurs d'azote.

Procédé pour la production de carbonate de potasse au moyen de carbonate double de potasse et de magnésie. Salzbergwerk Neu-Stassfurt, à Stassfurt. — (Br. allemand 155007, du 2 mai 1901 ; addition au brevet 143409, du 13 avril 1900.)

La modification apportée au procédé décrit dans le brevet principal consiste à effectuer la décomposi-

tion du carbonate double de potasse et de magnésie en vase clos et sous pression ou à la pression ordinaire, mais avec le concours de l'acide carbonique. La solution de bicarbonate de potasse qui se forme dans ces conditions doit être rapidement séparée d'avec le carbonate de magnésie trois fois hydraté.

Procédé pour l'obtention de produits nitrés au moyen de pétrole. Dr Lazar Edeleaun et Grigore-A. Filliti, à Bucarest. — (Br allemand 154054, du 23 avril 1902.)

Pour l'obtention de ces produits nitrés, on emploie des fractions de pétrole de 0,870 de densité et au-dessus et un mélange d'acide sulfurique fumant et d'acide nitrique. On opère à une température ne dépassant pas 80°. Etant donné que les fractions de pétrole de densité élevée renferment toujours des produits de décomposition qui réagissent trop violemment avec le mélange nitrant, il est bon de traiter les fractions de pétrole par l'acide sulfurique avant de les soumettre à la nitration. Les produits nitrés obtenus peuvent être ajoutés au caoutchouc ou gutta-percha ou employés conjointement avec la cellulose nitrée pour la fabrication d'explosifs.

Procédé pour la fabrication de camphène solide et exempt de chlore. Chemische Fabrik auf Actien C. Schering, à Berlin. — (Br. allemand 154107, du 23 juillet 1901.)

La transformation du chlorhydrate de pinène s'effectue en chauffant le produit avec des bases de la série aliphatique ou des imides alkyléniques cycliques. On obtient ainsi du camphène solide et parfaitement exempt de chlore avec un très bon rendement.

Procédé pour l'extraction de l'acétone de ces mélanges avec l'air. Robert Robertson et William Rintoul, à Oxford, villas Waltham Abbey. — (Br. allemand 154124, du 19 février 1903.)

On fait passer l'air chargé d'acétone dans une solution de bisulfite de soude et on soumet le liquide à la distillation. Pratiquement, la totalité de l'acétone passe avant que le bisulfite commence à se décomposer.

Procédé pour obtenir à l'état pur les aldéhydes aromatiques insolubles dans l'eau. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, à Griesheim-s/R. — (Br. allemand 154499.)

Les aldéhydes sont amenés en solution au moyen d'acide sulfureux aqueux, les solutions sont clarifiées et décomposées ensuite soit par la chaleur, soit par l'insufflation d'air. Sur le procédé usuel basé sur l'emploi de bisulfite de soude, le nouveau procédé présente l'avantage d'éviter l'emploi d'alcalis ou d'acides pour mettre en liberté les aldéhydes de leurs combinaisons avec le bisulfite.

Procédé pour la production d'acétylène tétrachloré. Consortium für Electrochemische Industrie, à Nuremberg. — (Br. allemand 154657, du 29 juillet 1903.)

Le produit de l'action de l'acétylène sur le pentachlorure d'antimoine est traité alternativement par le chlore et l'acétylène et, la réaction terminée, l'acétylène tétrachloré est séparé. On peut aussi introduire le chlore et l'acétylène simultanément, mais l'opération doit alors être effectuée dans un appareil spécial.

Production d'anhydride carbonique et de sulfate de chaux précipité au moyen de phosphates de qualité inférieure. P. de Wilde, à Bruxelles. — (Br. anglais 14112, du 24 juin 1903.)

Les phosphates de qualité inférieure et contenant des carbonates sont calcinés pour détruire la matière organique et dissous dans l'acide chlorhydrique ou nitrique étendu. L'anhydride carbonique qui se dégage est recueilli et purifié. La solution filtrée est traitée par un lait de chaux à l'effet de précipiter le phosphate dicalcique, et décomposée par l'acide sulfurique. Le sulfate de chaux précipité est séparé par le filtre et le liquide acide filtré est employé pour décomposé une nouvelle charge de phosphate.

Production de phosphate dicalcique, de sulfate de chaux, etc. P. de Wilde, à Bruxelles. — (Br. anglais 14194, du 25 juin 1903.)

Les phosphates naturels, riches ou pauvres, os, cendres d'os, noir animal, etc., sont traités comme il vient d'être indiqué dans le précédent brevet. La solution acide est additionnée de chaux éteinte tamisée, de craie ou d'un autre carbonate de chaux jusqu'à réaction à peu près neutre, le phosphate dicalcique précipité est filtré, est lavé. La portion filtrée est traitée par l'acide sulfurique et, le sulfate de chaux éliminé, le liquide renferme l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique à l'état plus concentré que la solution acide employée pour décomposer les phosphates.

Production et séparation d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique. P. Askenary et M. Migdan, à Nuremberg. — (Br. anglais 14342, du 27 juin 1903.)

D'après une réaction bien connue, on peut obtenir un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique en faisant passer un courant de chlore et d'anhydride sulfureux dans l'eau. Le procédé breveté par les inventeurs, tire parti de cette réaction de la manière suivante : Les gaz mélangés, dans la proportion voulue, arrivent par le bas d'une tour dans laquelle ils rencontrent un courant d'air ou d'acide chlorhydrique étendu. L'acide sulfurique formé s'écoule à l'état concentré, par le bas de l'appareil, tandis que l'acide chlorhydrique à l'état gazeux se dégage par la partie supérieure.

On peut ajouter à l'anhydride sulfureux du gaz des fours à pyrites ou de l hydrogène sulfuré. Pour obtenir de l'acide chlorhydrique absolument pur, on ajoute du chlore en excès et on détruit celui-ci dans le gaz chlorhydrique au moyen d'un réducteur approprié (chlorure ferreux, hydrogène sulfuré, etc.).

Production de sulfate d'alumine. H. Spence et P. Spence et fils, à Manchester. — (Br. anglais 6458, du 20 mars 1903.)

On obtient un sulfate d'alumine basique à l'état cristallisé, facilement soluble dans l'eau et contenant 1 molécule Al^2O^3 pour 2 molécules SO^3 en faisant agir l'acide sulfurique en excès à chaud et sous pression sur l'alumine. On filtre, on évapore la portion filtrée dans le vide et on évapore les cristaux formés.

Production de sulfates de métaux alcalins à l'état sec. S. Trivick, à South Norwood, Surrey. — (Br. anglais 8819, du 18 avril 1903.)

Le tétrasulfate de potasse, de soude ou d'ammoniaque répondant à la formule $M^2O(SO^3)^4 + 3H^2O$ et présentant une substance sèche susceptible d'être transportée, s'obtient de la façon suivante : Un sel alcalin est chauffé avec de l'acide sulfurique concentré ou fumant à une température ne dépassant pas 250°, la masse obtenue est granulée et exposée à l'action d'un courant d'air chaud et sec. Le chlorure de sodium et le sulfate de potasse résultant de la fabrication de l'acide nitrique peuvent être employés pour la production de ces tétrasulfates.

Production d'hydrosulfites métalliques. L. Deschamps, à Lille. — (Br. anglais 6933, du 25 mars 1903.)

Une solution saturée d'acide sulfureux dans l'eau, l'alcool ou la glycérine est traitée par du zinc, du fer, etc. en poudre en quantité suffisante pour neutraliser l'acide en présence. Les hydrosulfites formés peuvent être employés pour la production de réserves en impression, la décoloration du papier, etc.

Production d'hyposulfite de zinc solide et peu soluble dans l'eau. Chemische Fabrik Grünau Landshoff et Meyer, à Grünau, près Berlin. — (Br. anglais 9360, du 25 avril 1903.)

On fait passer un courant d'anhydride sulfureux dans un mélange de zinc et de peu d'eau jusqu'à dissolution complète du zinc et on traite ensuite le produit par du bisulfite de soude en poudre. La température de la réaction ne doit pas dépasser 45°. L'hyposulfite de zinc se précipite, et la liqueur-mère ne renferme que du bisulfite. On peut aussi traiter par l'anhydride sulfureux liquéfié un mélange de poudre de zinc et d'eau. Le bisulfite de soude qui reste en petite quantité dans l'hyposulfite de zinc augmente l'action de celui-ci sur les couleurs fortement mordancées.

Purification de l'eau ammoniacale provenant des usines à gaz. H. Gutknecht, à Zürich. — (Br. anglais 9396, du 25 avril 1903.)

L'eau ammoniacale provenant de la purification du gaz d'éclairage est débarrassée de l'hydrogène sulfuré et des composés cyanogénés soit par oxydation électrolytique, soit au moyen de composés métalliques. Dans ce dernier cas, on traite l'eau ammoniacale par du sulfate ferreux en quantité juste suffisante pour précipiter l'hydrogène sulfuré et les cyanures. Le liquide est alors traité par un lait de chaux pour éliminer l'acide carbonique et peut, après clarification, servir de nouveau au lavage du gaz. Quand l'eau de lavage s'est suffisamment enrichie en ammoniaque, on la traite par du sulfate de chaux calciné en insufflant dans le récipient des gaz de fours. L'acide carbonique contenu dans ces gaz transforme l'ammoniaque libre en carbonate lequel réagit avec le sulfate de chaux pour former du sulfate d'ammoniaque et du carbonate de chaux :

$$(AzH^4)^2CO^3 + CaSO^4 = (AzH^4)^2SO^4 + CaCO^2$$

Le liquide filtré est évaporé dans des cuves ouvertes et les sels obtenus peuvent être employés directement comme engrais.

***Traitement de l'essence de térébenthine russe et des produits similaires ainsi que de la* benzine, de l'esprit de pétrole, etc., en vue de leur enlever leur odeur désagréable.** E. Heber, à Bienenhof, près Riga. — (Br. anglais 10004, du 2 mai 1903.)

Les produits en question sont purifiés par oxydation à froid par une solution de permanganate, d'acide chromique ou de persulfate.

Il convient au préalable de traiter les produits par un lait de chaux et de les distiller ensuite dans un courant de vapeur.

Déshydratation du goudron et récupération des produits volatils qu'il renferme. W. Oppenheimer et T.-O. Kent, à Londres. — (Br. anglais 12696, du 5 juillet 1903.)

Le goudron qui résulte de la carburation du gaz d'eau peut être débarrassé de son eau au moyen de chaux ou de sulfate de chaux anhydre et le produit obtenu est soumis à la distillation pour récupérer les portions volatiles.

Extraction du sulfure de carbone des gaz qui en renferment. A. Töhl, à Hönningen-s/R. — (Br. anglais 13466, du 16 juin 1903.)

Les gaz purifiés — il s'agit du gaz d'éclairage, du gaz de chauffage, etc. — sont lavés dans un scrubber approprié dans l'huile qui s'obtient dans la distillation des drèches de distillerie. Cette huile peut dissoudre de grandes quantités de sulfure de carbone qui est séparé par distillation.

Extraction des composés cyanogénés contenus dans le gaz de houille. C.-C. Carpenter et J.-M. Somerville, à Londres. — (Br. anglais 8166, du 8 avril 1903.)

Le gaz débarrassé du goudron et de l'ammoniaque est conduit dans un appareil contenant en suspension dans l'eau de la magnésie et du soufre en proportions correspondant à la composition du sulfure de magnésium. Il se forme du sulfocyanure de magnésium.

Production de cyanures. J. Tcherniac, à Fribourg en Brisgau. — (Br. anglais 17449, du 11 août 1903 ; modification du brevet anglais 17976, 1902.)

On fait passer le gaz lavé sur du sulfate de soude déshydraté, sur de l'alumine sèche, etc., qui retient l'acide nitrique tout en étant sans action sur l'acide cyanhydrique. Celui-ci est absorbé par un alcali caustique en poudre ou en lames minces. L'alcali est chauffé à 200° environ.

Production de lithopone. A. Fischer, à Goslar, Harz. — (Br. anglais 17956, du 19 août 1903.)

Un produit qui ne noircit pas au soleil s'obtient en employant des matériaux exempts de chlore. On précipite une solution de sulfate de zinc pur par du sulfure de baryum et on traite le précipité comme à l'ordinaire. La solution de sulfate de zinc brut est purifiée par échauffement avec un oxydant exempt de chlore (permanganate de potasse) et un alcali.

Production d'ammoniaque et d'alcali caustique. G.-Ec. Cassel, à Stockholm. — (Br. suédois 18229, du 25 août 1903.)

Les composés oxygénés de l'azote produits par la décharge électrique dans l'air sont reçus dans un lait de chaux. Le nitrate de chaux et le nitrite de chaux ainsi formés sont convertis en nitrates et nitrite alcalin, lequel est soumis à l'électrolyse. Il se dégage de l'ammoniaque et il reste un alcali caustique.

Procédé d'obtention de sel pur. O Sachse, à Lüneburgh. — (Br. américain 773343. — 1er février 1902. — 23 novembre 1904.)

La saumure renfermant des sels de chaux et de magnésie est traitée par une quantité de carbonate de sodium légèrement en excès sur celle nécessaire à la précipitation des sels de chaux sous forme de carbonate de calcium. On évapore ensuite dans le vide. La liqueur-mère, riche en sulfate de magnésium, est ajoutée à la saumure avant son traitement par le carbonate de sodium.

Composition pour purifier l'eau de mer ou les eaux dures. A. Guthensohn, à Southend.— (Br. américain 773494. — 18 janvier. — 25 octobre 1904.)

On dissout de la résine dans une solution de soude, de soude caustique et de silicate de soude additionnée d'une solution d'oxyde de zinc dans la soude caustique.

Purification de l'eau. T. Jones, à Acme, Pen. — (Br. américain 773395. — 18 mai. — 27 novembre 1904.)

Les carbonates en solution et le sulfate de calcium sont éliminés par une addition de lait de chaux et de silicate de sodium.

Production d'acide carbonique. James Leslie, à Belfort. — (Br. américain 774092. — 29 juillet 1903. — 1er novembre 1904)

Les gaz renfermant de l'acide carbonique sont envoyés dans une solution de monocarbonate alcalin. Le bicarbonate formé est décomposé par chauffage au moyen des gaz chauds et l'acide carbonique qui se dégage est séparé de la vapeur par un condenseur spécial.

Malgré le soin tout spécial avec lequel nous avons relu les diverses revendications de ce brevet, nous n'avons pas trouvé ce qu'il pouvait bien y avoir de nouveau dans ce procédé qui est employé depuis de longues années, sur une échelle considérable dans toutes les fabriques produisant du bicarbonate de soude raffiné.

Procédé d'obtention d'anhydride sulfurique. H.-S. Blackmore, à Mount Vernon, N.-Y. — (Br. américain 769585. — 10 mai 1901. — 6 septembre 1904.)

De l'air et de l'anhydride sulfureux comprimés sont amenés en contact dans une sphère où ils se détendent et se combinent, la température de la sphère est réglée par la quantité de gaz admis ; elle est maintenue à une temperature inférieure à la température de dissociation de l'anhydride sulfureux.

Appareil pour la concentration de l'acide nitrique. O. Guttmann, à Londres. — (Br. américain. — 26 décembre 1901. — 4 octobre 1904.)

Procédé pour la séparation de sels alcalins de combinaisons insolubles. H.-S. Blackmore, à Mount-Vernon, N.-Y. — (Br. américain 772206. — 8 mai 1901. — 11 octobre 1904.)

Les combinaisons insolubles de lithium, par exemple, sont finement divisées et mélangées à de l'eau, on expulse l'air en faisant le vide au-dessus du mélange, puis on fait arriver de l'acide carbonique sous pression. Il se forme du carbonate de lithium que l'on sépare.

Procédé de traitement des silicates réfractaires. W.-T. Gibbs, à Buckingham, Canada. — (Br. américain 772612. — 30 octobre 1903. — 18 octobre 1904.)

Les silicates sont traités par une solution renfermant, avec un excès d'acide sulfurique, un dérivé du fluor tel que l'acide hydrofluosilicique.

Procédé de traitement des silicates réfractaires. W.-T. Gibbs, à Buckingham, Canada. — (Br. américain 772657. — 21 mai. — 18 octobre 1904.)

Les silicates finement divisés sont traités par un excès d'une solution d'acide hydrofluosilicique avec lequel les bases se combinent. On régénère ensuite l'acide en séparant et décomposant les hydrofluosilicates qui se sont formés.

Procédé de traitement des substances en fusion. Léon Hulin, à Clavaux. — (Br. américain 754566. — 29 décembre 1902. — 15 mars 1903.)

On projette de haut en bas dans la masse en fusion un jet de sodium fondu. Le jet est obtenu par la pression exercée à la surface du métal par un corps très expansible.

Procédé d'obtention de produits azotés au moyen de l'azote atmosphérique. H. Mehner, à Steglitz. — (Br. américain 754474. — 30 juillet 1903. — 15 mars 1904.)

Sur une masse poreuse de carbonate, on fait passer une solution de silicate alcalin tandis que la masse est traversée de bas en haut par un courant gazeux fortement chauffé renfermant de l'azote.

Obtention de carbures. Union Carbide C°, à Niagara Falls. — (Br. américain 757617. — 29 mars 1902. — 19 avril 1904.)

Procédé pour l'obtention de carbures. Union Carbide C°, à Niagara Falls. — (Br. américain 765838. — 13 avril. — 26 juillet 1904.)

Dans un mélange de charbon et d'un dérivé de calcium, on fait passer un courant électrique alternatif ayant une fréquence de plus de 133 périodes par seconde.

Procédé de purification de l'eau. W.-M. Jewell et W.-J. Mc Gee, à Ock Park, Ill. — (Br. américain 766146. — 26 juin 1903. — 26 juillet 1904.)

On ajoute à l'eau du carbonate de baryum et un réactif soluble qui doit se combiner au produit de la réaction entre le carbonate de baryum et les impuretés de l'eau, on électrolyse ensuite.

Procédé de fabrication de gaz. Société française de constructions mécaniques, Paris. — (Br. américain 770554. — 17 juin 1903. — 20 septembre 1904.)

Du gaz de générateur est mélangé à de l'air et le mélange est renvoyé sur le combustible solide du générateur.

Procédé pour récupérer l'ammoniaque et l'oxyde de nickel du chlorure double de nickel et d'ammonium. H.-A. Frasch, à New-York. — (Br. américain 773636. — 30 août. — 1er novembre 1904.)

On soumet à la distillation le chlorure double de nickel et d'ammonium placé en suspension dans une solution de chlorure de calcium saturée de sel marin, il se dégage de l'ammoniaque et il se précipite de l'oxyde de nickel en même temps qu'il se forme du chlorure d'ammonium, on ajoute alors de la chaux à tout ou partie du liquide afin de décomposer le chlorure d'ammonium et précipiter de l'oxyde de nickel.

Ce procédé, qui n'est qu'une variante du brevet précédemment accordé pour le même objet, ne permet pas l'obtention d'un hydroxyde de nickel susceptible de former du chlorure de nickel ammoniacal au moyen d'une solution ammoniacale de sel marin.

Appareil pour la production d'anhydride sulfurique. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 774083. — 6 août 1898. — 1er novembre 1904.)

Procédé pour l'obtention d'ammoniaque. A. Frank, à Charlottenburg. — (Br. américain 776314. — 20 juin 1901. — 29 novembre 1904.)

En faisant bouillir de la cyanamide avec de l'eau, de façon à ce qu'il y ait au moins 3 molécules d'eau pour 2 atomes d'azote présent, il se forme de l'ammoniaque et on trouve dans la solution le formiate du métal qui constitue le carbure employé dans la préparation de la cyanamide.

On peut aussi effectuer cette réaction en chauffant sous pression à 300° C. en présence ou non d'acide carbonique.

Cyanures métalliques. Cyanid-Gesellschaft, à Berlin. — (Br. américain 775953. — 23 décembre 1902. — 24 novembre 1904.)

La cyanamide est chauffée sous pression et à son point de fusion avec des substances inorganiques renfermant la base dont on veut le cyanure, du charbon ou des substances renfermant du carbone et des flux appropriés.

MÉTALLURGIE. — ÉLECTROMÉTALLURGIE

Procédé pour souder l'aluminium et les alliages riches en aluminium. Maxime Tommelini, à Migliarina à Monte. — (Br. allemand 151241, du 2 août 1902.)

On chauffe simultanément les pièces à souder garnies de soudure et un outil de cuivre en forme de bâton. Lorsqu'on étend la soudure au moyen de cet outil, celui-ci cède une partie de son métal à la soudure. Il se forme donc ainsi un alliage complexe qui confère une solidité considérable à la soudure. Pour chauffer les pièces à souder, ainsi que l'outil de cuivre, on se sert d'une flamme d'hydrogène. Avant de se rendre au brûleur, l'hydrogène traverse un liquide fortement refroidi auquel il abandonne les impuretés et la vapeur d'eau qu'il renferme.

Procédé et appareil pour la lixiviation des minerais de cuivre oxydés ou carbonatés au moyen d'acide sulfureux. Von Gernet Copper Limited, à Londres. — (Br. allemand 151658, du 13 novembre 1902.)

Le minerai finement moulu est mélangé avec dix fois son poids d'eau, de façon à former une bouillie. Celle-ci est traitée par les gaz des fours à pyrites. Il se forme une solution de sulfate de cuivre qui est décantée et traitée ultérieurement en vue de la séparation du cuivre.

Procédé pour éliminer le fer contenu à l'état de sulfure dans le minerai de zinc. Alfred Kunze et Dr Karl Danziger, à Zavodzie, près Kattovitz, en Silésie. — (Br. allemand 151770, du 5 mars 1903 ; addition au brevet 149161, du 22 février 1902.)

Le procédé décrit dans le brevet principal repose sur le fait que le sulfure de fer est plus facile à oxyder que le sulfure de zinc. Lorsqu'on chauffe le minerai à la température de 50 à 300°, le sulfure de fer se transforme en sulfate qui peut être extrait par l'eau. La nouvelle invention consiste à soumettre à l'oxydation le minerai grossièrement concassé. En s'oxydant, le sulfure de fer tombe en poussière et peut être éliminé par tamisage.

Procédé pour la production d'oxydule de nickel propre à être réduit au four électrique, ainsi que pour la purification d'autres hydrates métalliques. Siemens et Halske, Actiengesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 151964, du 18 juin 1902.)

Le précipité obtenu en traitant une solution de chlorure ou de sulfate de nickel par un alcali caustique ou carbonaté est calciné et jeté, encore rouge, dans l'eau. La masse calcinée tombe en poussière, l'oxyde de nickel se dépose et les sulfates ou chlorures qui y adhéraient, restent en solution.

Si l'on emploie la magnésie pour précipiter le chlorure de nickel, on obtient, après calcination et lavage de la masse, un dépôt dense d'oxyde de nickel qui renferme un peu de magnésie. Lors de la réduction de l'oxyde au four électrique, la magnésie forme avec les autres matériaux une scorie très fusible.

Procédé pour le traitement électrolytique immédiat de minerai de zinc oxydés et de déchets contenant du zinc sans emploi de diaphragmes. Siemens et Halske, Actiengesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 151988, du 14 octobre 1902.)

Les matériaux pulvérisés sont agités mécaniquement avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique en quantité suffisante pour dissoudre la totalité de zinc. Le mélange est ensuite soumis à l'électrolyse avec une anode de plomb, d'alliages de plomb ou de charbon et avec une cathode de zinc. Pendant l'électrolyse, le mélange est agité de façon à ce que le minerai reste constamment en suspension. Dans ces conditions, seul le zinc se précipite à la cathode, tandis que le cuivre, le cadmium et le zinc n'entrent point en solution. Les proportions de minerai et d'acide sulfurique à employer sont telles que la solution obtenue renferme 4 $^0/_0$ de zinc.

Procédé pour la production de corps homogènes au moyen de tantale métallique ou autres métaux peu fusibles. Siemens et Halske, Actiengesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 152870, du 13 mars 1903 ; addition au brevet 152848, du 20 janvier 1903.)

Pour fondre le métal, on fait jaillir un arc électrique entre deux électrodes dont l'une est formée par le métal qu'il s'agit de fondre. On place en même temps une grande surface métallique à proximité de l'arc.

Procédé pour la production de corps homogènes au moyen de tantale métallique ou autres métaux peu solubles. Siemens et Halske, Actiengesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 153822, du 29 mars 1903 ; addition au brevet 152848, du 20 janvier 1903.)

La fusion du métal peut être opérée dans un arc produit par un courant direct. Le métal à fondre sert d'électrode positive.

Procédé de grillage de minerais sulfurés mixtes et en particulier de pyrites pauvres en cuivre. Giovanni Rambaldini, à Mineradi Bocheggiano, Italie. — (Br. allemand 153304, du 23 février 1902.)

L'opération est conduite de façon à ce que le métal qu'il s'agit d'amener en solution soit seul transformé en sulfate. Pour que les gaz chauds traversent d'une manière uniforme le minerai à griller et s'enrichissent en anhydride sulfureux, on aménage des canaux à air à l'intérieur de la masse.

Procédé pour l'extraction de zinc, de plomb et autres métaux de sulfures. Antoine-Henri Imbert, à Grand-Montrouge. — (Br. allemand 154695, du 15 novembre 1903.)

Le cuivre métallique calciné avec le sulfure de plomb ou de zinc s'empare du soufre et met en liberté le métal. L'opération s'effectue plus facilement et plus complètement qu'avec le fer.

Alliage d'aluminium, de nickel et de titane. Centralstelle für wissenschaftlich-tecknische Untersuchungen, à Neubabelsberg. — (Br. allemand 154485, du 4 mars 1903.)

On sait que les alliages d'aluminium et de nickel ont une tendance à former des masses poreuses. Cet inconvénient est supprimé en faisant dissoudre du titane dans l'alliage aluminium-nickel. Ce résultat est probablement dû à ce que l'aluminium forme avec le titane un composé compact répondant à la formule $TiAl^4$. On obtient un alliage particulièrement résistant et compact en faisant fondre 97,6 p. en poids d'aluminium, 2 parties de nickel et 0,4 p. de titane.

Bien entendu, suivant le but que l'on se propose de réaliser, on peut varier les proportions de nickel et de titane dans l'alliage breveté.

Procédé pour la production électrolytique du vanadium et de ses alliages. Gustave Gin, à Paris. — (Br. allemand 153619, du 5 avril 1903.)

Dans un bain de fluorure de calcium fondu, on emploie comme anode, un mélange intime d'oxyde de vanadium et de charbon, comme cathode, un bloc d'acier.

Pour mettre en train l'électrolyse, on introduit dans le bain de fluorure de calcium de petites quantités d'un fluorure métallique facile à décomposer. Si l'on se propose d'obtenir des alliages, on ajoute le fluorure du métal que l'on désire allier au vanadium.

Procédé pour la production électrolytique de calcium au moyen de chlorure de calcium. Dr Otto Ruff et Wilhelm Plato, à Berlin. — (Br. allemand 153731, du 25 juin 1902.)

On emploie comme électrolyte un mélange de chlorure de calcium avec d'autres sels calciques, par exemple, avec le fluorure de calcium. L'addition de fluorure de calcium a pour résultat d'abaisser le point de fusion, d'élever la densité et d'augmenter la conductibilité électrique du bain. Les autres sels de calcium exercent le même effet que le fluorure de calcium.

Procédé pour la production de corps homogènes au moyen de métaux en poudre peu fusibles. Siemens et Halske, Actiengesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 154998, du 14 novembre 1902.)

Les poudres métalliques sont transformées en fils ou bandes par des moyens mécaniques. Les fils ou bandes sont ensuite chauffés au moyen d'un courant électrique à une température voisine du point de fusion du métal.

Procédé pour la production d'un alliage d'aluminium, d'étain, d'antimoine, de cuivre et de magnésium. Anton. Manhardt, à Vienne. — (Br. allemand 152784, du 1er janvier 1902.)

Pour obtenir cet alliage, on emploie les matières premières suivantes :

Aluminium	83,333 parties	Cuivre	6,280 parties
Etain	10,033 »	Magnésium	0,050 »
Antimoine	0,167 »	Bicarbonate de soude .	0,050 »
Phosphore	0,075 »	Soufre.	0,033 »

On fait d'abord fondre l'étain, l'antimoine, le phosphore, le cuivre et le magnésium et on introduit par petites portions l'aluminium dans le bain fondu. Après avoir agité le mélange fondu, on y ajoute ensuite le bicarbonate de soude et le soufre et continue de chauffer pendant un certain temps. Le phosphore, le bicarbonate de soude et le soufre contribuent à purifier l'alliage en formant des scories aisément fusibles.

Procédé pour la production électrolytique d'étain chimiquement pur, cristallin et compact au moyen de toute sorte de matériaux contenant de l'étain, avec précipitation concommittante des métaux étrangers entrés en solution. Dr Hans Mennicke, à Hattersheim. — (Br. allemand 152989, du 19 juin 1902.)

Le procédé consiste à employer comme électrolyte une solution contenant du chlorure d'étain, du chlorure d'ammonium et autres sels ammoniacaux, ainsi que des acides organiques qui se décomposent avec dégagement d'acide carbonique. La solution maintenue à 50°, présente une réaction neutre et forme un électrolyte à composition constante. Comme diaphragme, on emploie des lames fixées l'une à l'autre à la manière des jalousies.

Procédé pour la carburation de la fonte et de l'acier à faible teneur en carbone par le coulage du métal liquide dans un moule contenant l'agent carburateur. Richard Dietrich, à Greisweid, Allemagne. — (Br. allemand 154586, du 26 juillet 1901.)

On laisse couler le métal fondu en un filet mince dans le vase contenant l'agent carburateur, de façon à ce que le fer fondu se trouve en contact intime avec celui-ci.

Procédé pour la production de fonte ou de fonte d'acier pauvre en chrome au moyen de fer brut riche en chrome. Dr Otto Massener, à Wiesbaden. — (Br. allemand 154588, du 20 juin 1903 ; addition au brevet 148407, du 21 novembre 1902.)

Le procédé décrit dans le brevet principal consiste à ajouter certains sels (chlorures ou fluorures alcalins) aux matières premières en vue de combattre la solidification des scories par suite de l'élimination de l'oxyde de chrome. L'inventeur a trouvé que ces sels pouvaient être remplacés en partie ou entièrement par des scories en ajoutant, dès le début de la fusion, au bain métallique une scorie fusible, de manière à diluer la scorie qui charrie l'oxyde de chrome.

Acier au nickel contenant du manganèse et du carbone. Tolmie-John Tresidder, à Sheffield, Angleterre. — (Br. allemand 154589, du 5 juillet 1903.)

On obtient un acier à structure fibreuse en incorporant à de l'acier au nickel du manganèse, du tungstène et du carbone dans des proportions telles que le produit final réponde à la composition suivante :

Carbone	0,28-0,32 %	Nickel	2,25-2,50 %
Manganèse	2,25 0,30 »	Tungstène.	0,28-0,32 »

Le reste est formé par du fer avec ses impuretés ordinaires — silicium, soufre, phosphore, cobalt, arsenic, cuivre, etc. La proportion de silicium peut aller jusqu'à 0,15 % ; les autres impuretés doivent être *réduites* au minimum.

Procédé et appareil pour l'extraction de métaux précieux au moyen de minerais mis en suspension dans un dissolvant, avec emploi d'amalgame sodique. Henri Livingstone Sulman et Hugh-Fitzales-Kirkpatrick Picard, à Londres. — (Br. allemand 154419, du 17 mai 1903.)

Le minerai est épuisé par une solution de cyanure de potassium, et le cyanure double formé est décomposé par l'amalgame sodique. Il se forme du cyanure de sodium et l'or mis en liberté s'allie au mercure qui s'empare également des particules d'or non dissous par le cyanure de potassium.

Procédé et appareil pour la production de métaux peu fusibles et exempts d'oxydes, en particulier, de métaux appartenant au groupe des terres rares. Elektrodon-Gesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 154691, du 15 février 1901.)

Les oxydes ou autres composés des métaux rares sont finement pulvérisés, mélangés avec du magnésium en excès et le mélange est calciné dans une atmosphère d'hydrogène ou d'azote. La température à atteindre doit être à peu près celle de l'arc voltaïque. Les hydrures ou azotures formés sont débarrassés de la magnésie et chauffés, dans un récipient approprié, pour éliminer l'hydrogène ou l'azote.

Procédé et appareil pour traiter les métaux fondus ou autres masses par le sodium, etc. Léon Hulin, à Clavaux, Isère. — (Br. allemand 154692, du 14 décembre 1902.)

Le sodium fondu est introduit sous pression et en filet mince dans le bain métallique. Sous la poussée du métal fondu, le filet de sodium se résout en particules finement divisées, ce qui a pour résultat de favoriser l'action du sodium métallique.

Procédé et haut-fourneau pour l'extraction immédiate et ininterrompue de métaux de leurs minerais, et en particulier, pour la production de fer. Oscar Simmersbach, à Crefeld. — (Br. allemand 153931, du 24 janvier 1903.)

Les minerais à traiter sont chauffés extérieurement dans un haut-fourneau sans addition de charbon solide et à l'abri de l'air. En même temps, on introduit dans le haut-fourneau un courant d'oxyde de carbone pur qui effectue la réduction du minerai. Pour la description de l'appareil voir le brevet.

Procédé pour l'extraction de cuivre brut des minerais de cuivres contenant du soufre et peu ou point de silice. George Westinghouse, à Pittsburg. — (Br. allemand 153820, du 4 février 1902.)

Pour éliminer le fer et les autres impuretés contenues dans le minerai de cuivre contenant du soufre et peu de silice, on les transforme en une combinaison aisément fusible et de faible densité facile à sé-

parer de la matière première plus lourde. Cette combinaison est formée par de l'oxyde et du sulfure de fer en proportions variables. Pour l'obtenir, on soumet le minerai sulfuré à une oxydation ménagée, en faisant passer un courant d'air dans la masse fondue en présence de matières basiques jusqu'à ce qu'elle perde sa fluidité et devienne pâteuse.

Procédé pour l'extraction et la séparation des métaux, en particulier, de plomb, d'argent et de zinc, des sels fondus contenant ces métaux à l'état d'oxydes. Salomon Ganelin, à Berlin. — (Br. allemand 153946, du 25 octobre 1899.)

Les sels fondus contenant des oxydes métalliques et qui s'obtiennent par le procédé décrit dans le brevet 124846, possèdent la propriété de laisser déposer à l'état métallique les oxydes qu'ils renferment, étant soumis à l'électrolyse ou traités par le zinc. Les métaux se déposent l'un après l'autre à la cathode, tandis que l'oxygène des oxydes va à l'anode.

Pour précipiter les métaux au moyen d'un autre métal approprié, par exemple, l'argent et le plomb au moyen de zinc, on traite les oxydes fondus dans le bain salin par un léger excès de zinc. La réaction a lieu suivant l'équation :

$$Ag^2O + PbO + 2\,Zn = 2\,ZnO + Pb + 2\,Ag.$$

Procédé pour l'extraction du cuivre des solutions obtenues en traitant les minerais de cuivre oxydés par une solution d'acide sulfureux. Gustave Gin, à Paris. — (Br. allemand 154235, du 2 juin 1902.)

Lorsqu'on fait agir une solution d'acide sulfureux sur du minerai de cuivre grillé, on obtient une solution saturée de sulfite cuivreux, de sulfite cuivrique, ainsi qu'une certaine quantité de sulfite et de sulfate ferreux. La solution saturée est chauffée en vase clos à 180°, ce qui a pour résultat de précipiter la totalité du fer et les deux tiers du cuivre, tandis que le dernier tiers reste en solution à l'état de sulfate. On filtre à chaud et sous pression et on laisse cristalliser la solution de sulfate de cuivre. Le résidu contenant du cuivre métallique, du sulfate et du sulfite ferreux est lavé à l'eau et abandonné à l'air pour provoquer l'oxydation du sulfite ou sulfate ferreux. Celui-ci est éliminé par lavage, et il reste du cuivre pur.

Procédé pour le traitement des scories résultant de l'extraction du plomb de ses minerais et contenant du sulfure de zinc, du fer et de l'acide silicique. Dr Rudolf Alberti, à Goslar, Harz. — (Br. allemand 154518, du 9 juin 1903.)

Les scories moulues sont traitées par l'acide chlorhydrique étendu et froid en quantité suffisante pour dissoudre les métaux qu'elles renferment. Il se forme une bouillie épaisse qui, abandonnée à elle-même se solidifie en formant une gelée. Cette masse est soumise à un grillage et les gaz qui se dégagent sont recueillis. Si l'opération est bien conduite, on obtient un produit entièrement exempt de sels de fer solubles et dont l'eau extrait des sels de zinc purs.

Cornue pour la distillation du zinc. Ernst-Wilhelm Engels, à Essen-s/Ruhr. — (Br. allemand 154536, du 27 mars 1901.)

Cette cornue est fabriquée au moyen d'un mélange de carbure de silicium et d'argile.

Procédé pour la production directe de fer fondu par calcination de minerai de fer avec des agents réducteurs en boîtes de tôle de fer. Reiner-M. Dullen, à Düsseldorf, Allemagne. — (Br. allemand 154578, du 11 janvier 1903.)

Le mélange de minerai et de charbon finement pulvérisé est entouré d'une enveloppe de tôle de fer et chauffé dans un four tournant jusqu'à réduction complète. Les corps ainsi obtenus sont introduits dans un bain de fer fondu recouvert d'une couche de scorie. L'enveloppe de fer fond rapidement et le fer poreux qu'elle renferme est entouré de la scorie fondue et protégé ainsi contre la combustion tant qu'il n'est pas fondu.

Procédé pour la purification du tantale métallique. Siemens et Halske, Actiengesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 155548, du 16 octobre 1903.)

Dans le vide ou dans l'atmosphère d'un gaz indifférent, on fait jaillir un arc électrique entre le métal brut employé comme anode et une cathode de tantale pur. La purification repose probablement sur le fait que l'oxyde de tantale se volatilise plus facilement que le métal lui-même.

Procédé pour la production de fer phosphoré au moyen de phosphate de chaux. Gustave Gin, à Paris. — (Br. allemand 156087, du 28 mai 1902.)

Au mélange de phosphate de chaux, de silice et d'oxyde de fer, on ajoute, à la place du charbon, de la pyrite comme agent réducteur. L'opération est effectuée au four électrique.

Procédé pour la production d'alliages de cuivre contenant des proportions atomiques de différents métaux. Albert Jacobson, à Hambourg. — (Br. allemand 155908, du 29 juillet 1903.)

On prépare d'abord un alliage de cuivre, de zinc, de silicium et d'aluminium contenant des proportions atomiques de ces métaux. Par l'incorporation de cet alliage dans un alliage de cuivre, de zinc et d'aluminium, on obtient de très bons bronzes. En faisant fondre 65 parties de cuivre, 25 parties de zinc, 4,5 p. d'aluminium et 5,5 p. de l'alliage ci-dessus, on obtient un bronze dont la résistance à la traction atteint 60 à 65 kilogrammes.

Traitement des minerais. H.-F. Campbell, à Melrose, Mass., Etats-Unis. — (Br. anglais 6811, du 24 mars 1903.)

Le minerai (pyrite) est porté au rouge sombre pendant un espace de temps variant de 30 secondes à 5 minutes. Le fer contenu dans le minerai devient magnétique, tandis que le sulfure de zinc, les silicates, etc., restent inaltérés. Après élimination du fer, d'autres portions du minerai peuvent être rendues magnétiques par une calcination appropriée et éliminées comme d'ordinaire. Par ce procédé, on peut traiter les minerais manganeux contenant du fer, etc.

Traitement des minerais de zinc, etc. C.-W. Sexton, Brooklyn, N.-Y. — (Br. anglais 7693, du 2 avril 1903.)

Les minerais de zinc complexes contenant des métaux précieux sont traités comme il suit : Le minerai grillé est mélangé avec du charbon, le zinc est séparé par distillation, et le résidu de distillation est traité dans des séparateurs magnétiques. Les portions magnétiques qui gagnent la portion supérieure de l'appareil renferment les métaux précieux.

Traitement des minerais de fer pour le haut-fourneau. A.-D. Elbers, à Hoboken, New-York. — (Br. anglais 8591, du 15 avril 1903.)

Les minerais sont mélangés avec de la scorie pulvérisée, et le mélange est grillé dans un four tournant. Il convient d'employer des scories du type des monosilicates et exemptes de soufre, mais on peut aussi se servir d'autres scories.

Traitement des minerais. C. Cory, à Swansea, Clamorganshire. — (Br. anglais 14013, du 23 juin 1903.)

Les minerais complexes contenant du zinc sont grillés et briquetés avec du charbon et du sago ou la moelle de palmier. Les briquettes sont soumises à la distillation dans des cornues revêtues de carborundum qui n'est pas attaqué par l'oxyde de plomb.

Production de vanadium métallique. P. Auchinachie, à Londres. — (Br. anglais 12727, du 6 juin 1903.)

Le minerai vanadifère est mis à digérer avec 1 $^0/_0$ en poids de nitrate de soude dans l'acide sulfurique concentré, et la solution filtrée est précipitée par le carbonate de soude. L'oxyde obtenu est mélangé avec du charbon et réduit à la température de 2000° environ.

Extraction du fer et d'autres métaux de leurs minerais. C. S. Bradley, New-York. — (Br. anglais 17434, du 11 août 1903.)

Les métaux du groupe du fer (fer, nickel, cobalt, manganèse) et ceux du groupe du chrome (chrome, molybdène, tungstène, urane) peuvent être obtenus directement en chauffant au four électrique les minerais sulfurés avec un oxyde ou un carbonate. On peut ajouter du calcaire pour former une scorie.

Procédé de grillage ou de calcination de minerais. C. G. P. de Laval, à Stockholm. — (Br. suédois 18268, du 16 juin 1902.)

Le minerai pulvérisé est introduit d'une manière continue dans un tambour tournant en même temps que des gaz ou de l'air chaud.

Production de zinc. T. S. J. Siörgen. — (Br. suédois 18266, du 22 avril 1902.)

Les vapeurs de zinc mélangées d'anhydre carbonique et d'oxyde de carbone et venant du four sont conduites dans un appareil chauffé à la température voulue et dans lequel les vapeurs de zinc sont séparées des autres gaz par la force centrifuge. Elles peuvent être condensées dans un autre appareil.

Alliages d'aluminium. J. Landlin, à Stockholm. — (Br. suédois 17683, du 3 décembre 1903.)

Ce sont des alliages d'aluminium et de quelques métaux rares en petite quantité.

Exemple : Aluminium, 97,5 $^0/_0$; vanadium, molybdène, niobium et tantale, 2,0 $^0/_0$, tungstène, 0,3 $^0/_0$.

Production de métaux à l'aide de leurs oxydes. A. W. Cronquist, à Stockholm. — (Br. suédois 18400, du 18 décembre 1902.)

L'oxyde métallique est introduit dans un bain fondu de même métal et traité par des gaz réducteurs à la pression de 2 atmosphères au moins.

Nettoyage de surfaces métalliques. E. L. Rinnann, à Upsala. — (Br. suédois 17956, du 15 janvier 1904.)

Le métal est traité par un acide et lavé par une solution de carbonate d'ammoniaque en présence d'un acide organique.

Plomb spongieux. Julien Mercadier, à Londres. — (Br. américain 767906. — 2 avril 1804. — 16 août 1904.)

Au plomb fondu on incorpore des oxydes métalliques.

Extraction des minerais de leur gangue. G. D. Delprat, à Broken Hill (Nouvelle Galle du Sud). — (Br. américain 768035. — 2 juin 1903. — 23 août 1904.)

On verse le minerai pulvérisé d'une solution aqueuse sulfurique de sulfite de sodium, l'acide réagit sur les sulfures pour former de l'acide sulfhydrique dont les bulbes gazeuses amènent le minerai à la surface du liquide où on le recueille. (?)

Procédé de nettoyage des feuilles de zinc. American nickeloïd Manufacturing C°, à Perk Ill. — (Br. américain 768818. — 30 avril 1903. — 30 août 1904.)

Les feuilles sont immergées dans un bain de cyanure de potassium renfermant d'autres substances alcalines, tels que du carbonate de sodium, de l'ammoniaque etc., mais exempt de composés pouvant être transformés en acide gênant. On fait ensuite passer un courant électrique.

Procédé d'extraction des métaux précieux. H. R. Cassel, à New-York. — (Br. américrin 76993. — 16 janvier. — 13 septembre 1904.)

A la solution de cyanure on ajoute un bromure et on fait passer un courant de chlore pour libérer le brome.

Nouvel alliage. C. E. Mauby, à Carnegie Pa. — (Br. américain 771559. — 23 avril. — 4 août 1904.)

Un acier renfermant du nickel, du ferromanganèse et du ferrovanadium.

Procédé de décarburation des métaux. The Willson aluminium C°, à New-York. — (Br. américain 771645. — 14 juillet 1903. — 4 octobre 1904.)

Les minerais sont traités de façon à obtenir les rendements les plus élevés sans se soucier de la quantité de carbure qu'il pourrait renfermer. Le métal fondu est traité ensuite par la quantité de calcium nécessaire pour réduire la carburation au point voulu.

Procédé pour déchromer le fer. Otto Manenez, à Wiesbaden. — (Br. américain 772164. — 6 février. — 11 août 1904.)

Le fer riche en chrome est soumis à l'action d'une flamme oxydante et l'oxyde de chrome formé est absorbé par un mélange facilement fusible de chaux et de laitier.

Alliage. R. S. Anderson, à Seattle, Wash. — (Br. américain 773450. — 14 juillet 1903. — 25 octobre 1904.)

On amène à l'état de fusion un mélange de 93 livres de cuivre, et de 7 livres d'étain puis on ajoute 5 onces de sulfate de cuivre et 5 livres d'aluminium.

Procédé de séparation de l'or et de l'oxyde de fer magnétique. P. J. Lovett, à Chicago, Ill. — Br. américain 775043. — 24 septembre 1904. — 15 novembre 1905.)

Les sables qui renferment de l'oxyde de fer magnétique accompagné d'or sont transformés en une bouillie par addition d'eau et soumis de cet état à l'action magnétique, les résidus (Tailings) sont traités par l'eau afin de séparer les dernières traces d'oxyde métallique et cet oxyde ainsi concentré est traité par une solution susceptible de dissoudre l'or et laissant l'oxyde de fer à peu près inattaqué. L'or est séparé de la solution par un des procédés connus de l'oxyde de fer.

Acier. P. J. Tresidder, à Scheffield. — (Br. 774958. — 17 juillet 1903. — 15 novembre 1904.)

Cet acier renferme 0,28 à 0,32 $^0/_0$ de carbone, 0,25 à 0,30 de manganèse, 2,25 à 2,50 de nickel, 0,28 à 0,32 de tungstène et le reste est constitué par du fer.

Procédé de séparation du cuivre et autres métaux de leurs minerais. P. et A. Weiller, à Vienne. — (Br. américain 775548. — 12 avril. — 22 novembre 1904.)

Le cuivre, l'argent, le plomb et les métaux susceptibles d'être précipités par l'hydrogène sulfuré en solution acide peuvent être séparés de leurs minerais, en mélangeant à ces derniers de la limaille de fer, du salpètre et un chlorate puis fondant dans une fourneau approprié.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET AUTRES

Procédé pour la production de chloralacétone chloroformée. F. Hoffmann La Roche et Cie, à Bâle. — (Br. allemand 151188, du 4 juillet 1903.)

Le procédé consiste à chauffer quantités équimoléculaires de chloral ou de chloral hydraté et d'acétone chloroformée. On obtient un produit qui répond à la formule

$$(CH^3)^2C \begin{cases} CCl^3 \\ O.\ CH(OH).\ CCl^3 \end{cases}$$

et qui possède les propriétés pharmacodynamiques de ses composants.

Procédé pour la production d'alcool isopropylique trichloré. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 151545, du 19 février 1903.)

On fait agir le composé méthylhalogéné du magnésium sur le chloral et l'on décompose par l'eau ou par un acide étendu le produit organo-métallique formé. L'alcool isopropylique trichloré obtenu

$$\left. \begin{matrix} CCl^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right\rangle CH.\ OH$$

possède des propriétés hypnotiques précieuses.

Procédé pour la production de cyanacétylcyanamide. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 151597, du 14 mars 1903.)

L'éther cyanacétique, dont l'hydrogène méthylénique est remplacé par du sodium ou du potassium entre en réaction avec la cyanamide pour former un dérivé métallique de cyanacétylcyanamide répondant à la formule (CAz) CH^2. CO. AzH.CAz. Ce produit sert de matière première pour la préparation des dérivés de la pyrimidine.

Procédé pour la production d'acides organiques, en particulier, d'acides gras au moyen de naphte brut ou de ses fractions. Nicolas Zelinsky, à Moscou. — (Br. allemand 151880, du 21 novembre 1902.)

Le mélange obtenu en chlorurant les fractions de naphte est dissous dans l'éther anhydre, la solution est additionnée de magnésium et d'un agent catalytique (iode, iodure de méthyle, acide iodhydrique, etc.), et traitée par l'anhydride carbonique sec. Décomposés par l'eau acidulée, les composés organomagnésiens formés fournissent des acides gras. De cette manière, on peut préparer l'acide hexahydrobenzoïque, l'acide capronique, l'acide isocapronique, etc.

Procédé pour la production d'éthers des alkamines. Chininfabrik Braunschweig, Buchler et Cie, à Braunschweig. — (Br. allemand 151189, du 7 août 1902.)

On fait agir les alkamines, les acides oxycarbonés halogénés dans lesquels l'hydrogène de l'oxhydryle est remplacé par un radical organique ou l'oxhydryle entier est remplacé par un atome d'halogène. Les éthers des alkamines ainsi préparés se rapprochent, par leurs propriétés physiologiques, des éthers non substitués, comme l'acétyltropéine, l'acétylpropyllupinine, etc., et exercent une action mydritatisante.

Procédé pour la production de 3,8-dichlorocaféine. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 151190, du 24 décembre 1902.)

D'après le brevet 105050, la 3,8-dichlorocaféine peut être préparée en chauffant la 8-chlorocaféine avec le pentachlorure de phosphore. On arrive bien plus facilement au même résultat en faisant agir le chlore sur la chlorocaféine à la température de 150°.

Procédé pour la production de composés o-dioxhydrylés des hydrocarbures à plusieurs noyaux au moyen des orthoquinones correspondantes. Franz Knesch, à Berlin. — (Br. allemand 151981, du 15 mai 1903.)

Les composés o-dioxhydrylés des hyrocarbures aromatiques peuvent être obtenus au moyen des o-quinones correspondantes en transformant celles-ci en dérivés bisulfitiques et réduisant ces dérivés par la poudre de zinc ou de fer à la température ordinaire et en solution neutre. Les composés o-dioxhydrylés ainsi obtenus sont destinés, à l'état de dérivés acétylés ou benzoylés, à l'usage pharmaceutique.

Procédé pour la production de m-crésol au moyen de crésol brut. Chemische Fabrik Ladenburg, à Ladenburg, près Bade. — (Br. allemand 152652, du 11 février 1903.)

Le crésol brut est traité par la chaux en proportion telle que la formation de sels basiques, soit évitée. Le métacrésolate de calcium formé est purifié et décomposé par un acide.

Procédé pour la production d'oxyhydroquinone. Vereinigte Chininfabriken Zimmer et Cie, à Francfort-s/M. — (Br. allemand 152174, du 26 septembre 1902.)

Le procédé consiste à chauffer pendant longtemps avec l'acide sulfurique étendu le corps acide qui se forme lorsqu'on traite la quinine à la température ordinaire par l'acide sulfurique concentré. L'oxyhydroquinine est destinée à l'usage médical.

Procédé pour la production de 8-xhantinecarboniques. C F. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 153121, du 2 décembre 1902.)

Lorsqu'on soumet à l'hydrolyse les 8-trichlorméthylxantines obtenues par le procédé décrit dans le brevet 146714, elles se transforment en acides carboxylés suivant l'équation.

$$\begin{array}{lcl} \text{R. Az. CO} & & \text{R. Az. CO} \\ \text{OC}\langle\quad \text{C. Az. R} & & \text{OC}\langle\quad \text{C. Az. R} \\ \qquad\qquad \| \quad >\text{C. Cl}^3 + 2\,\text{H}^2\text{O} & = & \qquad\qquad \| \quad >\text{C.COOH} \quad + 3\,\text{HCl} \\ \text{R. Az. C. Az} & & \text{R. Az. C. Az} \end{array}$$

Etant donné que ces acides perdent facilement de l'acide carbonique, la transformation va plus loin avec production de xantines correspondantes :

$$\begin{array}{lcl} \text{R. Az. CO} & & \text{R. Az. CO} \\ \text{OC}\langle\quad \text{C. Az. R} & & \text{OC}\langle\quad \text{C. Az. R} \quad + \text{CO}^2 \\ \qquad\qquad \| \quad >\text{C. COOH} & = & \qquad\qquad \| \quad >\text{CH} \\ \text{R. Az. C. Az} & & \text{R. Az. C. Az} \end{array}$$

Dans certaines conditions, la réaction peut cependant être arrêtée à la première phase. A cet effet on peut, soit faire bouillir pendant peu de temps le produit trichloré en solution aqueuse, soit le chauffer avec un sel alcalin d'un acide faible, par exemple, avec l'acétate de potasse. Il se forme alors le sel alcalin de l'acide xantinecarbonique. On peut enfin chauffer le produit trichloré avec un alcool, afin d'éthérifier l'acide xantinecarbonique.

Procédé pour la production de (7 : 8) dichlorocaféine. C. F. Bœhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 153122, du 20 mai 1903 ; addition au brevet 151190, du 24 décembre 1902.)

Le procédé décrit dans le brevet 151190 consiste à préparer la (3 : 8) dichlorocaféine en faisant agir le chlore à la température de 150° sur la 8-chlorocaféine en l'absence de tout dissolvant. Mais si l'on opère à une température inférieure à 150°, c'est la (7 : 8) dichlorocaféine qui se forme. La température la plus favorable est située entre 100 et 110°.

Il est cependant à remarquer que, même à 150°, il y a formation de quantités notables de (7,8)-dichlorcaféine.

Procédé pour la production d'un composé soluble contenant de la quinine et de la pilocarpine. Emil Sohn, à Berlin — (Br. allemand 153767, du 12 août 1902.)

La pilocarpine s'unit au chlorhydrate de quinine pour former un composé aisément soluble dans l'eau et possédant le point de fusion constant de 98 à 99°. Ce produit se forme soit en faisant fondre un mélange de pilocarpine et de chlorhydrate de quinine, soit en mélangeant les deux corps en solution alcoolique. On peut encore le préparer en chauffant doucement un mélange de 1 partie de pilocarpine, de 2 parties de chlorhydrate de quinine et de 3 parties d'eau distillée. Le produit est destiné à combattre certaines maladies du cuir chevelu.

Procédé pour la production de phénylméthylamidochloropyrazols. Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 153861, du 12 novembre 1903.)

Le procédé consiste à traiter par un réducteur *acide* les 1-phényl-3-méthyl-4-arylaso-5-chlorpyrazols. Par contre, lorsqu'on traite le phénylméthylbenzolazochloropyrazol par la poudre de zinc et la soude caustique, on obtient le phénylméthylbenzolazopyrazol. Le composé chloré peut être transformé en phényldiméthylamidopyrazolone par la méthylation et l'action des alcalis.

Procédé pour la production d'émulsions extrêmement fines et stables de mercure ou autres métaux se comportant comme le mercure. Dr Arnol Cherechwsky, à Vienne. — (Br. allemand 153995, du 25 juin 1903.)

Lorsqu'on fait jaillir l'arc électrique entre des électrodes métalliques dans un liquide, le métal de la cathode est pulvérisé, mais l'émulsion obtenue n'est pas stable. Mais si l'on emploie des corps gras fondus ou des hydrocarbures, comme la vaseline, qui se solidient par le refroidissement, les émulsions formées restent indéfiniment stables.

En faisant jaillir l'arc électrique entre une anode de fer et une cathode de mercure dans de la lanoline, on obtient une pommade mercurique qui se résorbe facilement.

Procédé pour la production d'acide pyrogallolmonoglycollique et de ses éthers. Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 155568, du 27 février 1903.)

L'acide pyrogallolmonoglycollique et ses éthers s'obtiennent en traitant le pyrogallol et l'acide glycollique par l'acide monochloracétique en présence d'alcalis. Le produit obtenu est destiné à la dermatothérapie.

OH
— OH
— O. CH^2OH

Procédé pour la production d'acide ω-sulfométhylanthranilique. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen-s/R. — (Br. allemand 155628, du 12 mars 1903.)

On peut obtenir l'acide ω-sulfométhylanthranilique en traitant par un sulfite ou un bisulfite à froid le produit résultant de la condensation de 1 molécule d'aldéhyde formique avec 1 molécule d'acide anthranilique.

AzH. CH^2. SO^3H
— COOH

Procédé pour l'obtention d'un produit iodé au moyen de la lécithine. Y. D. Riedel, à Berlin. — (Br. allemand 155629, du 28 avril 1903.)

On traite la lécithine par la quantité théorique de monochlorure d'iode ou de mélanges susceptibles de former du chlorure d'iode. Les lécithines iodées seront employées dans tous les cas dans lesquels l'usage de l'iode est indiqué.

Procédé pour la production d'un produit de condensation de l'aldéhyde formique avec la matière colorante du bois bleu. Dr Robert Lepetit, à Suse, Italie. — (Br. allemand 155630, du 1er juillet 1903.)

Ces produits de condensation s'obtiennent en faisant agir l'aldéhyque formique sur l'hématoxyline ou sur l'extrait de bois bleu à la température de 100° en présence d'acides ou à 115° en l'absence d'acides. Il présente une poudre brun rouge, extrêmement ténue, sans odeur, ni saveur, insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'eau alcalinisée avec formation d'une solution bleu rouge. Il se dissout également dans l'acide acétique glacial, l'alcool, la glycérine, l'éther acétique et l'acétone avec une coloration brun rouge intense. Le produit remplacerait avec avantage l'iodoforme.

Procédé pour la production d'orthochlorophénol. Dr W. Lassen, à Heidelberg.— (Br. allemand 155631, du 14 août 1903.)

On laisse réagir quantités équimoléculaires de phénol et de chlore dissous dans le tétrachlorure de carbone ou un autre dissolvant indifférent en refroidissant fortement le mélange.

Procédé pour la production d'aminoacétopyrocatéchines alcoylées. Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 152814, du 15 août 1903.)

Les amines aliphatiques primaires se laissent facilement condenser avec la chlorocétopyrocatéchine pour former des aminoacétopyrocatéchines alcoylées répondant à la formule :

$$R.\ AzH.\ CH^2.\ CO,\ C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}OH\ (1)\\ OH\ (2)\end{array}\right.$$

Procédé pour la production d'aminoacétopyrocatéchine. Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 155532, du 29 septembre 1903 ; addition au brevet 152814, du 15 août 1903.)

En employant l'ammoniaque à la place des aminés primaires, on obtient l'aminoacétopyrocatéchine non substituée :

$$AzH^2.\ CH^3.\ CO.\ C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}OH\ (1)\\ OH\ (2)\end{array}\right.$$

Il suffit pour cela de traiter la pyrocatéchine par l'ammoniaque aqueuse concentrée et d'abandonner le mélange à lui-même pendant un certain temps. Introduite dans le système l'aminoacétopyrocatéchine augmente la pression sanguine.

Procédé pour la production de lécithine bromée. Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 156110, du 10 juillet 1903.)

On fait dissoudre la lécithine dans un liquide indifférent, par exemple, dans le chloroforme, et on sature de brome la solution. Masse presque incolore destinée à l'usage médical.

Production de nouveaux sels de la cotarnine. Knoll et Cie, à Ludwigshafen-s/R. — (Br. anglais 13889, du 22 juin 1903.)

Le phtalate neutre de cotarnine peut être préparé en faisant réagir quantités équimoléculaires de base et d'acide en présence d'une petite quantité d'eau et d'alcool méthylique et évaporant le liquide dans le vide. Le phtalate neutre fond entre 102 et 106°.

Le phtalate acide de cotarnine s'obtient en chauffant au bain-marie quantités équimoléculaires de chlorhydrate de cotarnine et de phtalate de soude en présence d'alcool. En refroidissant la solution laisse déposer des cristaux jaune clair fusibles à 115°.

Produit utilisable en thérapeutique « cétylgaïacyle ». L. H. Cress, à Fremont, Ohio, Etats-Unis. — (Br. anglais 16349, du 24 juillet 1903.)

Ce produit qui porte aussi les noms de « céliacol » et de « palmiacol » est l'éther méthylétylique de la pyrocatéchine. Insoluble dans l'eau, soluble dans un mélange d'alcool et d'éther, dans le chloroforme, etc. ; cette substance fond à 75° et exerce la même action thérapeutique que le gaïacol sans irriter la voie digestive. Pour l'obtenir, on fait dissoudre du sodium ou du potassium dans l'alcool, on ajoute du gaïacol et on laisse digérer le tout à 80° avec l'huile de baleine.

Par l'addition de glycérine, le « cétylgaïacyle » surnage et est séparé de la couche liquide. Celle-ci est chauffée avec du chlorure ferrique.

Il se forme du palmitate de fer, qui est employé en thérapeutique. Le liquide filtré est distillé d'abord à la pression ordinaire, pour récupérer l'alcool, et ensuite dans le vide, pour récupérer la glycérine.

Procédé de préparation d'homologues de l'ionone. Haarmann et Reimer, Holzminden. — (Br. américain 775251. — 25 août 1901. — 15 novembre 1904.)

Les homoionomes acycliques ou aliphatiques sont transformées en isomères cycliques par les acides dilués. Les alpha homoionones cycliques ainsi obtenues sont traitées par les acides concentrés, à une température maxima de 40° C. On purifie ensuite les divers isomères qui se sont formés suivant l'acide employé et sa concentration.

Procédé de préparation d'acide diéthylbarbiturique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 775809. — 4 août. — 22 novembre 1904.)

Au moyen d'un oxydant tel que l'acide nitrique on désulfurise la 2-thio-4-6-dimitro-5-diéthyl-pyrimidine, puis par traitement à l'acide sulfurique chaud on détache les groupes imino de la position 4,6 qu'ils occupent dans le 2-oxy-4-6-diimino-diéthylpyrimidine.

Procédé de fabrication de l'acide diéthylbarbiturique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 775809. — 4 août. — 22 novembre 1904.)

On condense d'abord la sulfoürée avec le nitride diéthylmalonique au moyen de l'éthylate de sodium, puis au moyen d'acide sulfurique chaud on détache les 2 groupes imino en position 4 et 6 dans la 2-sulfo-4-6-diimino-5-diéthylpyrimidine, et enfin oxydant et désulfurisant par l'acide nitrique la 2-sulfo-4-6-dioxy-5-diéthylpyrimidine.

Extraction d'oléo-résines des peaux de citrons et d'oranges. E. J. Sheehan, Pasadena Cal. — (Br. américain 775502. — 8 juin 1903. — 22 novembre 1904.)

Les peaux d'oranges et de citrons sont grossièrement pulvérisées, puis pressées de façon à extraire toute l'eau, le tourteau est alors plus finement divisé et traité par un solvant approprié qui par distillation abandonnera les huiles essentielles et les résines.

Résines extraites des peaux d'oranges et de citrons. E. J. Sheehan, à Utica, N. Y. — (Br. américain 775546. — 19 octobre 1901. — 22 novembre 1904.)

Lorsqu'on traite les peaux d'oranges et de citrons par un solvant approprié, on obtient en plus des terpènes et aldéhydes constituant la majeure partie des huiles essentielles, de 6 à 10 °/₀ de résines acides et neutres dont le poids spécifique est un peu plus élevé et la rotation optique un peu moindre que celles des essences du commerce. Ce mélange de résine a une couleur jaune lorsqu'il est extrait du citron, et rouge pâle lorsqu'il provient de l'orange. L'odeur rappelle celle du fruit mûr. La résine neutre n'est pas entraînable par la vapeur, elle se dépose de l'alcool chaud en cristaux fondant entre 120 et 130° C. La résine acide n'est pas soluble dans l'alcool chaud, mais se dissout dans une solution alcoolique de soude caustique. Le mélange des résines est entièrement soluble dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Nouveau composé phénolique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 7758114. — 6 juin. — 22 novembre 1904.)

Ce composé est fourni par une molécule de métacrésolate de potassium et 3 molécules de métacrésol. Il possède la formule

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^3\ (1) \\ OK\ \ (3) \end{matrix}\right. + 3\,C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^3\ (1) \\ OH\ \ (3) \end{matrix}\right.$$

il se présente sous la forme d'aiguilles blanchâtres à réaction alcaline, fondant à 88° C. en libérant du métacrésol.

Alcool sesquiterpénique. Chemische Fabrik, à Holzminden. — (Br. américain 775978. — 16 février 1903. — 29 novembre 1904.)

Cet alcool est une huile odorante bouillant à 160°, sous une pression de 10 millimètres. Sa densité est de 0,885 à 18° C. et son indice de réfraction 1,488 ; il forme des éthers avec les acides tels que l'acide acétique, il résiste très bien aux alcalis qui résinifient les impuretés, ce qui permet de les éliminer. Par oxydation, il peut être transformé en un aldéhyde dont la semi-carbazone est en feuilles blanches fondant avec ramollissement préalable à 133-135° C.

Procédé pour la production continue de la rectification de chloral. Jules Besson, à Caen. — (Br. américain 774151. — 1er octobre 1900. — 8 novembre 1904.)

On soumet de l'alcool à l'action du chlore, le produit chloré obtenu est distillé en présence de chlore. on condense séparément les produits de la distillation, le produit final est distillé avec de l'acide sulfurique et le chloral purifié au moyen de bicarbonate de sodium.

Substance grasse halogénée solide. H. Winternitz, à Halle-s/-Saale. — (Br. américain 774224. — 30 juin 1903. — 8 novembre 1904.)

L'huile de sésame bromée est émulsionnée avec de la caséine, puis le mélange évaporé avec ou sans addition de sucre de lait.

Récupération de la glycérine des lessives de savonneries. W. E. Garrigues, à New-York. — (Br. américains 774171 et 774172, — 1er février. — 8 novembre 1904.)

Le liquide est neutralisé au moyen d'un acide minéral, on sépare les acides gras insolubles, concentre le liquide restant et sépare les sels minéraux qui se déposent. On libère les acides gras libres, ajoute un alcali et distille la glycérine au moyen de la vapeur surchauffée.

Les acides gras peuvent être précipités par le sulfate d'aluminium sous forme de savons d'alumine, il est également question de précipiter les acides gras volatils au moyen de chlorure de baryum avec formation simultanée de sulfate de baryum.

Procédé d'obtention d'alcools et d'aldéhydes. H. S. Blackmore, à Mount-Vernon, N. Y. — (Br. américain 774824. — 1er mars 1900. — 15 novembre 1904.)

On obtient de l'alcool méthylique et de l'aldéhyde formique en faisant passer du méthane sur de l'oxyde de fer porté à une température suffisante pour permettre à l'oxygène de l'oxyde de se combiner à l'hydrogène. mais non pas au carbone de l'hydrocarbure et inférieure à la température de dissociation de l'alcool et de l'aldéhyde formés.

Procédé de fabrication d'acide diéthylbarbiturique. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. américain 770743. — 27 janvier. — 27 septembre 1904.)

On chauffe avec de l'urée du chlorure diéthylmalonique, et on purifie le produit obtenu.

PHOTOGRAPHIE

Matière colorante sensibilisatrice. Farbenfabriken, Elberfeld. — (Br. américain 752323. — 19 août 1903. — 16 février 1904.)

Cette matière colorante est obtenue en traitant par les alcalis caustiques le dérivé ammoniacal obtenu par l'action du sulfate diéthylique sur la quinaldéine. Elle se présente sous la forme de cristaux rouge foncé à reflets métalliques. Elle se dissout dans l'eau, le chloroforme et l'alcool avec une coloration violette. Elle est insoluble dans l'éther, la benzine et l'éther de pétrole. Elle rend les émulsions photographiques beaucoup plus sensibles à certains rayons du spectre.

Emulsion photographique sensible. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 752388. — 14 avril 1903. — 16 février 1904.)

Cette émulsion est constituée par un dérivé acétylé de la cellulose additionné d'une substance photographiquement sensible.

Plaque photographique. A. Gurtner, à Berne. — (Br. américain 753977. — 19 janvier 1903. — 8 mars 1904.)

Cette plaque est constituée par deux pellicules placées l'une contre l'autre. L'une d'elle renferme du bromure d'argent et l'autre, colorée en jaune orange par une couleur d'aniline, par exemple, contient du chlorure d'argent.

Photographie en couleurs. R.-W. Wood, à Madison, Was. — (Br. américain 755983. — 14 février 1899. — 29 mars 1904.)

Révélateur. Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. américain 767815. — 28 octobre 1902, — 16 août 1904.)

Ce révélateur renferme un agent réducteur et un sel alcalin du glycocolle.

Photographie en couleur. W.-C. South, à Berwyn, Pa. — (Br. américain 769773. — 16 juillet 1902. — 13 septembre 1904.)

On obtient des images multicolores par superposition directe de pellicules sensibles exposées et développées à tour de rôle pour chacune des couleurs primaires.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-NEUVIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIXe — Ire PARTIE

Livraison 761 **MAI** **Année 1905**

SUR LES DIVERSES IMITATIONS DE LA SOIE NATURELLE

Par **M. R. Bernard** (1).

C'est Réaumur (2) qui, en 1734, a eu le premier l'idée de produire artificiellement un textile possédant l'éclat et le brillant de la soie naturelle. Restée longtemps dans l'oubli, son idée fut reprise par Andermars de Lausanne qui, en 1855, prenait un brevet (3) pour la production de soie artifielle. Son procédé consistait : « à réduire en pâte de jeunes branches de mûrier, à purifier cette pâte, à la blan- « chir, à la transformer en une substance explosive (en nitrocellulose probablement), à dissoudre cette « substance dans un mélange d'alcool et d'éther, à ajouter à cette solution une solution éthérée de « caoutchouc préalablement traité par l'ammoniaque et à transformer en fils la liqueur visqueuse ainsi « obtenue ». Pour réaliser cette dernière opération, Andermars se servait d'une simple pointe d'acier. Trempée dans le mélange puis retirée, cette pointe entraînait un fil visqueux qui se dessèchait rapidement et qu'il enroulait alors sur une bobine. Comme l'on voit, ce procédé n'était guère pratique et ne put recevoir d'application sérieuse. L'idée de Réaumur retomba donc encore une fois dans l'oubli. Elle en fut tirée d'abord par Crookes, Weston (4), Swan (5), Swinburne (6) et Wynne et Powell (7) qui, dans un autre ordre d'idée, se mirent à fabriquer des fils pour lampes à incandescence en transformant en fils une solution de nitrocellulose et imprégnant de terres rares les fils ainsi obtenus, puis par le comte Hilaire de Chardonnet qui, en 1885, *prit un premier brevet* (8) *suivi bientôt de toute* une série de brevets d'addition (9) pour la production de soie artificielle par passage d'une solution éthero-alcoolique de nitrocellulose à travers une filière formée de tubes capillaires et évaporation subséquente du dissolvant. Quelques années plus tard, en 1889, Chardonnet exposait à l'Exposition universelle de Paris, les premiers produits de sa fabrication. L'accueil fait par le public au nouveau textile fut assez réservé. Néanmoins quelques maisons se mirent à l'employer. Puis la demande grandit peu à peu et, en 1900, on était arrivé à le faire entrer dans la composition de presque tous les genres de tissus. Cette période d'engouement fut de courte durée et, en 1901, on notait une très forte baisse dans la demande de la soie artificielle. On s'était aperçu, en effet, que dans bien des cas, les propriétés de ce textile n'étaient pas compatibles avec celles que devait avoir le tissu. Depuis la demande a de nouveau grandi. Actuellement les fabriques de soie artificielle, avec une production totale annuelle de près de un million de kilogrammes (10), arrivent à peine à satisfaire aux demandes (11). Ce rapide accroissement dans la consom-

(1) Qu'il nous soit permis ici d'adresser à M. le Prof. Nœlting et au bibliothécaire de la Société industrielle de Mulhouse, nos plus sincères remerciements pour les renseignements qu'ils nous ont fournis pour l'exécution de ce travail. N. DE L'AUTEUR.

(2) RÉAUMUR. — *Mémoire pour servir à l'Histoire des Insectes*, vol. I, p. 154.

(3) ANDERMARS. — Brevet anglais 283, de 1855.

(4) WESTON. — *Swinburne Elect.*, vol. XVIII, p. 287 ; brevet anglais 22866 du 12 octobre 1882.

(5) SWAN. — D. R. P. 3029, classe 21 ; brevet anglais 16178o du 28 avril 1884.

(6) *Swinburne Electrician*, vol. XVIII, XXVIII, 1887, p. 256.

(7) WYNNE et POWELL. — Brevet anglais 16805 du 22 décembre 1884.

(8) CHARDONNET. — D. R. P. 38368, du 20 décembre 1885.

(9) CHARDONNET. — Brevet français N° 172207, du 13 novembre 1885 et certificat d'addition du 31 décembre 1886 pour une machine à filer la soie artificielle. D. R. P. 46125, du 4 mars 1888 et brevet français 203302, du 16 janvier 1890 et certificat d'addition, du 13 février 1890 pour la dénitration de fils de nitrocellulose ; D. R. P. 56331, du 6 février 1890 ; D R P 56655, du 3 avril 1890 ; Brevet français 199494, du 10 juillet 1889 et additions du 12 septembre 1889, du 9 janvier 1890 et du 25 janvier 1890 ; brevet français n° 201740, du 5 novembre 1889 et addition du 23 avril 1890 pour la préparation de pyroxyles solubles ; D. R. P 81599, du 11 octobre 1893 et brevet français 231320, du 30 mai 1893 pour la préparation de collodion à partir de pyroxyline humide.

(10) Dr HERZOG. — *Vortrag auf dem V. internationalen Kongress fur angewandte Chemie*, in Berlin, 2-8 juin 1903. — *Chem. Zeit.*, 1903, XXVII, 592.

(11) Cette production est encore très inférieure à celle de la soie naturelle qui est de 33 millions de kilogrammes environ. Mais il ne faut pas oublier que l'industrie de la soie artificielle n'en est encore qu'à ses débuts.

mation de la soie artificielle a eu pour effet d'en doubler le prix. Elle coûtait environ 20 francs le kilogramme en 1902. Elle coûte actuellement près de 40 francs le kilogramme.

Il était à prévoir que la fortune si extraordinairement rapide du nouveau textile attirerait sur lui l'attention des chercheurs. Le fait n'a pas manqué de se produire ainsi que l'attestent les très nombreux brevets concernant la fabrication de la soie artificielle qui ont été pris dans ces dernières années. Ces brevets ont trait, les uns à des modifications apportées au procédé primitif de Chardonnet, les autres à de nouvelles méthodes d'obtention de la soie artificielle ou à des modifications de ces dernières. Leur application industrielle a mis en concurrence avec la soie au collodion de Chardonnet, divers autres types de soie artificielle, et notamment :

La soie artificielle obtenue à l'aide du « viscoïde » ;

La soie artificielle obtenue à l'aide des « éthers organiques de la cellulose « et notamment de « l'acétate de cellulose » ;

La soie artificielle obtenue à partir d'une « solution de cellulose dans le chlorure de zinc » ;

La soie artificielle obtenue à l'aide d'une « solution de cellulose dans les acides sulfurique et phosphorique » ;

La soie artificielle obtenue à l'aide d'une « solution de cellulose acide dans la lessive de soude » ;

La « Soie Parisienne » obtenue à partir d'une « solution de cellulose dans une solution ammoniacale d'hydrate de cuivre » ;

La « soie artificielle obtenue à partir de solutions ne renfermant ni cellulose ni dérivés de la cellulose » ;

La « soie artificielle obtenue à l'aide de compositions plastiques ».

I. — Soie artificielle du comte de Chardonnet.

La nitrocellulose qui est la matière première principale de la fabrication de la soie de Chardonnet a été découverte, en 1833, par Braconnot, en traitant la cellulose par l'acide nitrique fumant. Reprenant l'étude de cette réaction, Schœnbein, en 1847, a montré que, dans la préparation de ce produit, il était préférable de substituer à l'acide azotique fumant un mélange de trois volumes d'acide azotique concentré et de cinq volumes d'acide sulfurique. Il obtenait ainsi une cellulose pentanitrique $C^{12}H^{15}(AzO^3)^5O^5$. Béchamp a ensuite remarqué qu'à côté de la cellulose pentanitrique de Schœnbein, il était possible d'obtenir les éthers tri, tétra et hexanitriques de la cellulose ($C^{12}H^{17}(AzO^3)^3O^7$, $C^{12}H^{16}(AzO^3)^4O^6$, $C^{12}H^{14}(AzO^3)^6O^4$), en faisant varier la teneur en eau du mélange acide et que le nombre de groupements nitriques fixés sur la cellulose variait en raison directe de la concentration des acides employés. Enfin, Maynard a obtenu une cellulose octonitrique en trempant le coton cardé dans un mélange de vingt fois son poids d'acide sulfurique concentré et de dix fois son poids d'acide nitrique de densité 1,367, ou encore dans un mélange de 8 parties de nitrate de potassium et de 12 parties d'acide sulfurique monohydraté. Se basant sur ces réactions, Chardonnet, à la suite de nombreux essais a trouvé que le mélange acide le plus convenable pour la préparation de la nitrocellulose destinée à la fabrication de la soie artificielle était un mélange de 15 parties d'acide nitrique de densité 1,52 et de 85 parties d'acide sulfurique commercial. Il trempe 1 partie en poids de coton dans 9 parties de ce mélange. Au bout de 5 à 6 heures, la nitration est, en général, terminée ce dont il se rend compte par un examen de la nitrocellulose formée au microscope et au polarimètre. Il retire alors la nitrocellulose du mélange acide dans lequel elle baigne, il l'exprime, il la lave à grande eau pour en éliminer toute trace d'acide et il l'essore entre les plateaux d'une presse hydraulique. Au début de sa fabrication, Chardonnet faisait suivre cet essorage d'un séchage à l'étuve, opération toujours dangereuse en raison des propriétés explosives de la nitrocellulose sèche. Depuis lors, il a observé (1) qu'en poussant l'essorage jusqu'à ce que la nitrocellulose ne renferme plus que 36 % d'eau, on obtenait ainsi un hydrate de nitrocellulose bien défini, d'une solubilité dans le mélange étheroalcoolique au moins égale à celle de la nitrocellulose sèche... et d'une très faible inflammabilité. Il a remarqué, en outre, que les collodions obtenus à partir de cet hydrate de nitrocellulose étaient, très rapidement solidifiables, et susceptibles d'être filés directement à l'air, sans nécessiter le passage du fil dans un bain acide précipitant. Il s'est, par suite, décidé à préparer dorénavant son collodion à l'aide de cette nitrocellulose humide à 36 % d'eau. D'autres expérimentateurs ont proposé l'emploi de nitrocelluloses de teneurs en eau différentes. Douge (2) notamment a proposé l'emploi de nitrocellulose d'une teneur en eau variant entre 6 et 10 % obtenue par dessiccation de la nitrocellulose humide à une température de 25 à 30° et Stoerk (3) l'emploi de nitrocellulose d'une teneur en eau variant entre 12 et 20 %. Divers expérimentateurs ont songé, d'autre part, à augmenter la stabilité de la nitrocellulose. C'est ainsi que Schulz, de Berlin, a proposé (4) de stabiliser la nitrocellulose en la chauffant pendant 6 heures avec de l'eau sous une pression de 3 atmosphères, que Selwig a eu l'idée de neutraliser et de stabiliser la nitrocellulose en la traitant dans un centrifuge par de la vapeur d'eau surchauffée (5), que Douge a imaginé de neutraliser et de stabiliser la nitrocellulose en la traitant par une lessive de soude (6) et que la Société anonyme de Droogenbosch Ruysbroek, près Bruxelles, arrive au même résultat en lavant la pyroxyline à l'aide d'une solution ammoniacale et en la séchant dans un courant d'air chaud saturé de gaz ammoniac (7).

(1) Chardonnet. — D. R. P. 81599, du 11 octobre 1893 et brevet français 231320, du 30 mai 1893.
(2) Douge. — *Amer. Pat.* 699155.
(3) Stoerk — Brevet anglais 26982, de 1902.
(4) Schulz. — D. R. P. 133954.
(5) Selwig. — D. R. P. 150319.
(6) Douge. — *Amer. Pat.*, 699155.
(7) Société anonyme de Droogenbosch. — Brevet anglais 5076, de 1901.

Pour sa transformation en soie artificielle, la nitrocellulose doit être tout d'abord amenée à l'état de collodion, c'est-à-dire dissoute dans un dissolvant approprié. Dans son premier brevet de 1885, Chardonnet indiquait (1) que, pour obtenir un collodion susceptible d'être filé, il était nécessaire d'employer, pour 100 grammes de pyroxyline sèche, de 2 à 5 litres d'un dissolvant formé de parties égales d'alcool à 60 % et d'éther à 40 %. Le collodion ainsi obtenu était d'une filature facile, mais son prix de revient était élevé en raison des droits considérables auxquels sont soumis, en France, l'alcool et l'éther. Chardonnet a, par suite, cherché à en réduire le prix de revient et, depuis quelques années, il file des collodions laissant un résidu de 20 % par dessiccation, qu'il obtient en dissolvant l'hydrate de nitrocellulose dans quatre fois son poids d'éther alcoolique. Le collodion concentré ainsi obtenu présente, malheureusement, l'inconvénient de ne pouvoir être filé que sous la pression très élevée de 60 atmosphères, en raison de sa grande viscosité. Il était donc intéressant de chercher à diminuer cette viscosité. Après le Dr Lehner qui avait proposé de fluidifier le collodion par addition d'acide sulfurique concentré ou d'acide chlorhydrique (2), de Chardonnet y est arrivé en ajoutant au collodion de l'aldéhyde, de l'acide éthylsulfurique ou du chlorure d'aluminium (3). Malheureusement, l'augmentation de fluidité produit par ces substances est trop faible pour que leur emploi soit avantageux. Différentes autres modifications au procédé de préparation du collodion ci-dessus indiqué, ont été proposées. C'est ainsi que Lehner (4) prépare son collodion en dissolvant la cellulose dans l'oxyde de cuivre ammoniacal en solution aqueuse, nitrant, dissolvant la nitrocellulose formée dans l'esprit de bois, ajoutant à cette solution une solution d'acétate de soude ou de sels ammoniacaux dans l'alcool étendu et ajoutant au mélange ainsi obtenu une solution éthérée de copal ou de sandaraque additionnée d'huile de lin, que Bonnaud (5) ajoute au collodion une solution de résine copal dans l'huile de ricin, que Sénéchal de la Grange préconise l'emploi d'une solution renfermant (6) pour 100 parties de nitrocellulose dissoute dans 500 litres d'éther alcoolique, 15 parties de solution à 25 % de caoutchouc et 7 parties de chlorure stanneux, que J. Duquesnoy (7) propose comme dissolvant de la nitrocellulose, un mélange d'acétone, d'acide acétique et d'alcool amylique que Strehlenert (8), à fin d'obtenir une soie moins hygroscopique, additionne la solution étheroalcoolique de nitrocellulose de benzaldéhyde, de formaldéhyde ou de paraldéhyde (à raison de 15 % du poids de la nitrocellulose), que Knöfler (9), en vue de la fabrication de fils pour lampes à incandescence, additionne le collodion de sels de terres rares que Th. Schlumberger (10) prépare son collodion en dissolvant dans de l'éther alcoolisé et étendu d'eau, du coton imprégné de divers sels organiques ou non (tels que : « les chlorures d'ammonium, de calcium, d'aluminium, de magnésium et de zinc ; le lactate de sodium et les acétates de potassium et d'ammonium), que Vivier emploie pour la fabrication de la soie artificielle dite Soie de France, un collodion obtenu en dissolvant la trinitrocellulose dans l'acide acétique cristallisable et additionnant la solution ainsi obtenue d'une solution de colle de poisson dans l'acide acétique cristallisable et d'une solution de gutta-percha dans le sulfure de carbone ou l'huile de ricin (11) et que Lehner (12) additionne ses solutions de nitrocellulose, d'une solution de soie naturelle dans l'esprit de bois, l'éther ou l'acide éthylsulfurique.

Enfin, Bronnert a signalé, en 1895, un nouveau procédé de préparation des collodions, basé sur la solubilité de la tétranitrocellulose dans les solutions alcooliques de certains sels tels que le chlorure de calcium, l'acétate d'ammonium et le sulfocyanure d'ammonium (13). L'explication de cette dernière réaction n'a point encore été trouvé de façon certaine. Il est permis toutefois de supposer que l'acétate d'ammonium produit un phénomène d'hydrolyse, le sulfocyanure d'ammonium, une dénitration partielle de la tétranitrocellulose et le chlorure de calcium un dérivé alcoolique de la tétranitrocellulose qui pourrait bien être un dérivé éthoxylé de la tétranitrocellulose si l'opinion du Dr Bronnert : « que le corps désigné sous le nom de tétranitrocellulose est une tétranitrooxycellulose » est bien exacte. Les divers composés ainsi formés seraient solubles dans l'alcool.

Le collodion préparé par l'un ou l'autre des procédés que nous venons d'indiquer est filtré au filtre-presse, puis laissé reposer dans de grands réservoirs où il se débarrasse des dernières traces de cellulose non transformée ou de substances non dissoutes qu'il peut encore renfermer. Au bout d'une dizaine de jours environ, il est prêt à être filé. A cet effet, il est amené à l'appareil de filature où il est soumis à une pression, variable suivant sa concentration et sa plus ou moins grande viscosité, qui le force à traverser une série de tubes en verre étirés en orifices capillaires de 0,10 mm. à 0,20 mm. d'ouverture. Il en sort sous forme de fil visqueux. Suivant la composition du collodion qui a servi à l'obtenir, ce fil est, soit immédiatement séché à l'aide d'un fort courant d'air à une température de 45° (14) ou d'un jet de vapeur (15), soit coagulé au préalable par l'eau (16), ou l'acide azotique en solution (17) ou à l'aide d'un li-

(1) D. R. P. 38368, du 20 décembre **1885**.
(2) Lehner. — D. R. P. 82555, du 15 novembre **1894**.
(3) Bronnert. — *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, mai-juin **1900**.
(4) Lehner. — D. R. P. 55949.
(5) Bonnaud. — Brevet français 3[?]5052.
(6) Sénéchal de la Grange. — Brevet suisse 22680.
(7) J. Duquesnoy. — D. R. P. 135316, du 15 mai **1901**.
(8) Strehlenert. — Brevet anglais 22540, du 10 octobre **1896**.
(9) Knöfler. — D. R. P. 88556 et brevet français 247855 du 1er juin **1895**.
(10) Th. Schlumberger. — D. R. P. 93099, du 19 novembre **1895**.
(11) Vivier. — D. R. P. 52977, du 7 mars **1889**.
(12) Lehner. — D. R. P. 58508, du 16 septembre **1890**.
(13) Bronnert.— *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, mai juin **1900** ; brevet américain 573132, du 15 décembre **1896** ; brevet français 254703, du 12 mars **1896** ; D. R. P. 93009, du 19 novembre **1895** ; brevet anglais 6858, du 28 mars **1896**.
(14) Dr Bronnert. — *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, mai-juin **1900**.
(15) Dr Lehner. — D. R. P. 55949.
(16) Dr Lehner. — D. R. P. 82555. De Chardonnet. — D. R. P. 38368.
(17) Foltzer. — *La Fabrication de la soie artificielle*, p. 19.

quide organique tel que la térébenthine, le pétrole, la benzine, le benzol, l'essence de sureau, les carbures d'hydrogène liquides, etc. (1); soit traité successivement par des solutions de carbonate de soude, de bisulfite de soude, d'albumine, de phénol ou d'un sel de mercure et de sel d'aluminium (2).

Il est ensuite généralement soumis à l'opération de la dénitration à fin de le rendre complètement ininflammable. Cette opération consiste à traiter le fils de nitrocellulose par des solutions de substances réductrices qui le ramènent à l'état de fil de cellulose. Les réducteurs utilisés à cet effet sont assez nombreux. Dans son premier brevet de 1885, Chardonnet employait les chlorures ferreux, manganeux ou stanneux (3). Plus tard, il a également breveté l'emploi du sulfocarbonate de potasse (4) et du sulfhydrate d'ammonium (5). Lehner a ensuite proposé l'emploi des sulhydrates alcalins additionnés de sels d'ammonium et de magnésium (6) et Richter celui de la solution d'hydrate d'oxyde cuivreux dans l'ammoniaque avec ou sans addition de cuivre métallique (7) et de la solution de chlorure cuivreux et de chlorures alcalins ou alcalino-terreux avec ou sans addition de cuivre métallique (8). Enfin, Knöfler utilise dans le même but, la formaldéhyde. Au point de vue pratique, les meilleurs de ces réducteurs sont certainement les sulfhydrates, et tout particulièrement, le sulfhydrate de sodium qui dénitrifie bien à basse température, le sulfhydrate de magnésium qui dénitrifie rapidement et dont le prix est peu élevé et le sulfhydrate d'ammonium qui dénitrifie également bien à chaud. Le mélange de sulfhydrate d'ammonium et de sulfhydrate de magnésium se recommande également. Par contre, l'emploi du sulfhydrate de calcium qui fournit un fil dur et cassant doit être écarté (9).

La dénitration terminée, le fil est, comme nous l'avons dit plus haut, devenu complètement ininflammable. Il a perdu, malheureusement, une grande partie de son élasticité et de sa résistance ainsi que le prouvent les observations ci-après, faites par le Dr Bronnert, le Dr Lehner et le comte de Chardonnet (10).

	Poids nécessaire pour déterminer la rupture du fil	Allongement du fil au moment de la rupture	Observations
Nitrocellulose filée (d'après le comte de Chardonnet)	150 grammes	23 %	Ces chiffres correspondent à un titre de 100 deniers (450m = 0,05 gr. = 1 denier.
Nitrocellulose dénitrée et sèche	110 »	8 »	
Nitrocellulose dénitrée et humide	25 »	—	
Nitrocellulose filée (d'après le Dr Bronnert)	125 »	28 »	
Nitrocellulose dénitrée et sèche	115 »	13 »	
Nitrocellulose dénitrée et humide	32 »	—	
Soie naturelle	300 »	18 »	

	Chargement de rupture Moyenne de 20 essais
Echeveau de coton blanchi (Hauschild), sans traitement	825
» » » » » » mouillé	942
» » » » , après hexanitration (par les acides sulfonitriques concentrés à froid) à sec	884
Echeveau de coton blanchi (Hauschild), après hexanitration (par les acides sulfonitriques concentrés, à froid) mouillé	828
Echeveau de coton blanchi (Hauschild), après hexanitration et dénitration à sec	529
Echeveau de coton blanchi (Hauschild), après hexanitration et dénitration mouillé	206

Cette diminution de résistance de la nitrocellulose par dénitration, corrobore l'opinion de Blondeau (11) que la nitration modifie la structure intime de la cellulose. La nitrocellulose dénitrifiée serait donc une cellulose moléculairement modifiée.

La soie dénitrée a une couleur légèrement jaunâtre. On la blanchit par passage dans un bain de chlorure de chaux, on la lave à grande eau et on la sèche. Elle est alors prête à être teinte. Sa teinture s'opère comme celle du coton à la différence près toutefois que la teinture des colorants basiques peut être effectuée sans addition de mordants.

Les procédés de fabrication de la soie artificielle, que nous venons de décrire, présentent deux graves inconvénients. Ils sont dangereux et fort coûteux. Néanmoins de nombreuses usines continuent à fabri-

(1) Dr Lehner. — D. R. P. 58508. Knöfler. — D. R. P. 88556, etc.
(2) Soie de Vivier. D. R. P. 52977, du 7 mars 1889
(3) Chardonnet. — D. R. P. 38368, du 20 décembre 1885.
(4) Chardonnet. — Brevet français 203202, du 10 janvier 1890.
(5) De Chardonnet. — Brevet français d'addition, du 13 février 1890.
(6) Lehner. — D. R. P. 82555, du 15 novembre 1894.
(7) Dr Hugo Richter. — D. R. P. 125392, du 1er février 1901 et D. R. P. 139446, du 7 juin 1901.
(8) Dr Hugo Richter. — D. R. P. 139899, du 30 juillet 1901.
(9) Knöfler. — Brevet français 247855, du 1er juin 1895.
(10) Dr Bronnert. — *Bulletin de la Soc. ind. de Mulhouse*, mai-juin 1900.
(11) Blondeau, — *Ann. Phys. de chimie*, t. LXVIII, p. 462.

quer la soie au collodion et notamment : « la fabrique de soie artificielle par le procédé de Chardonnet de Besançon (Doubs), les Vereinigten Kunstseidefabriken de Francfort (fabriques à Bobingen, près Augsburg ; à Kelsterbach a/M : à Spreitenbach et à Glattbruch, près de Zurich) ; la fabrique de soie artificielle de Tubize (Belgique) et sa succursale de Barmen (Allemagne), la Société Anonyme de Droogenbosch Ruysbrock, près Bruxelles et la Fabrique de soie artificielle de Sarvar, Hongrie [1].

II. — Soie artificielle obtenue à l'aide du viscoïde.

Traitée par la soude caustique, la cellulose la fixe en donnant naissance à un dérivé particulier qui a reçu le nom d'alcalicellulose ou de cellulose sodique.

$$C^6H^{10}O^5 + NaOH = C^6H^{10}O^5NaOH.$$

Ce dérivé réagit avec le sulfure de carbone à la manière des alcoolates métalliques. Il donne naissance au thiocarbonate.

$$CS \begin{cases} OC^6H^9O^4 \; (^2) \\ SNa \end{cases}$$

Ce composé est soluble dans l'eau en toute proportion, ainsi que dans les solutions alcalines caustiques. Il est précipité de ses solutions par le sel marin, l'alcool et les acides faibles. En redissolvant dans l'eau le précipité blanc ainsi obtenu on obtient une solution presque incolore et très visqueuse qui a reçu le nom de « viscose ». Abandonnée à l'air, soit seule, soit en présence de la soude caustique, cette solution subit une lente transformation par suite de la formation successive des produits de polymérisation $C^{12}H^{19}O^{10}$ CSSNa, $C^{18}H^{29}O^{15}$ CSSNa et $C^{24}H^{39}O^{20}$ CSSNa [3]. Le premier de ces dérivés est soluble dans l'eau et les alcalis caustiques en solution et est précipité de ses solutions par le sel marin sous forme d'une masse gélatineuse. Le troisième est insoluble dans l'eau et les acides étendus et solubles dans les alcalis caustiques en solution.

Traité par les acides [4] ou les sels d'ammonium [5] en solution il se décompose en donnant naissance à de la cellulose hydratée qui a reçu le nom de « viscoïde ». C'est sur cet ensemble de réactions qu'est basée la fabrication de la soie au viscoïde. Cette fabrication a donné matière à de nombreux brevets que nous allons passer en revue.

1° *Préparation de l'alcalicellulose.* — Pour réaliser la formation de ce composé, Ch. F. Cross [6] désagrège de vieux morceaux de chiffons ou de papier par les acides étendus, soit par simple imprégnation, essorage et dessiccation à une température de 60 à 80°, soit par chauffage en vase clos à 130-140°. Il lave la pulpe ainsi obtenue, il l'essore jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus que 50 % d'eau puis il la mélange dans un moulin avec la quantité de soude caustique théoriquement nécessaire à la formation de l'alcali cellulose $C^6H^{10}O^5$ NaOH. Stearn [7] la prépare en laissant la cellulose pendant 24 heures en contact avec une solution de soude caustique à 17,7 % essorant et laissant reposer la masse ainsi obtenue pendant 48 heures en vase clos. Cross Bevan et Beadle [8] l'obtiennent en imprégnant du coton d'une solution de soude caustique à 15 % contenant environ 12 % de Na^2O et en l'essorant jusqu'à ce qu'il ne renferme plus que 40 à 50 % de soude.

2° *Préparation du thiocarbonate de cellulose sodique.* — Cross Bevan et Beadle le préparent en traitant en vase clos l'alcali cellulose par 30 à 40 % de sulfure de carbone [8] ; Stearn [7] en additionnant l'alcalicellulose obtenue à partir de 100 parties de cellulose de 75 parties de sulfure de carbone et agitant le mélange en vase clos pendant cinq heures, puis en dissolvant le thiocarbonate de cellulose ainsi obtenu dans 54 parties de NaOH dissoute dans 300 parties d'eau.

3° *Purification du thiocarbonate de cellulose sodique.* — Pour purifier le thiocarbonate ainsi obtenu, Cross Bevan et Beadle le traitent soit par l'acide sulfureux [8] qui agit comme décolorant, soit par un excès d'acide organique faible (acétique, formique, lactique ou salicylique). Ils déterminent dans ce dernier cas la précipitation du thiocarbonate sodique qu'ils séparent par filtration et soumettent à un lavage à l'alcool ou au chlorure de sodium en solution. Ils dissolvent ensuite dans l'eau le thiocarbonate ainsi purifié [9]. Ch F. Cross [10] précipite la viscose par une solution de bicarbonate de soude ; il lave le précipité ainsi obtenu à l'aide d'une solution de bicarbonate de soude puis à l'aide d'une solution de sulfite de soude. Thomas Bonavita et Olivier [11] décolorent le viscose par le sulfite de sodium additionné d'oxyde de zinc.

---

(1) Cft. — *Industrie textile*, **1889**, p. 92 ; *Zeitschrift f. ang. Chemie*, **1899**, XXX, XXXIII ; *La Nature*, 1er janvier **1898** ; *Revue générale des sciences*, 30 juin **1898**.

(2) Cross Bevan et Beadle. — Brevet anglais 8700, de **1892** et D. R. P. 70999, du 13 janvier **1893**. — Cross et Bevan. — *Ber.* XXVI, p. 1090 et XXXIV, p. 1513.

(3) Stearn. — Brevet américain 716778. Brevet anglais 7023 de **1903**. *Journ. of. Dyèrs and. Colour* **1903**, p. 230.

(4) Vereinigten Kuntseidefabriken Frankfurt a/m et F. et A. Lehner — Brevet français 323474.

(5) Stearn. — D. R. P. 108511, du 18 novembre **1898**, et brevet anglais 1020 et 1021 du 13 janvier **1898**.

(6) Ch. F. Cross. — Brevet anglais 4713, du 2 mars **1896** et D. R. P. 92590 du 21 novembre **1896**.

(7) Stearn. — *Journ. of Dyers and Colours*, **1903**, p. 230.

(8) Cross Bevan et Beadle. — Brevet anglais 8700. de **1892** et D. R. P. 70999 du 13 janvier **1893**.

(9) Cross Bevan et Beadle. — Brevet anglais 3592, de **1901** et le *Syndicat du viscose*, de Londres D. R. P. 133144.

(10) Ch. F. Cross. — Brevet américain 763266, du 21 juin **1904**.

(11) Thomas Bonavita et Olivier. — Brevet américain 646044.

4° *Préparation de la solution de viscose.*— Comme nous l'avons vu plus haut Stearn (1) réalise la polymérisation du viscose en laissant reposer sa solution à l'air. La température ambiante étant de 16° la polymérisation est complète au bout de six à sept jours. La Société Française du viscose (2) est arrivé à réduire considérablement le temps nécessaire à cette polymérisation. En maintenant le viscose à une température de 45 à 50° elle se trouve complètement coagulée au bout de quelques heures. On le réduit alors en poudre grossière, on la lave avec une solution de chlorure de sodium et on le dissout dans une solution de soude caustique. D'autre part, les Kunstseidefabriken de Francfort-sur-le-Mein (3) obtiennent une solution de viscose ne se coagulant, ni par la chaleur, ni par le froid en maintenant pendant quelques heures à 60–80° une solution de 100 parties de viscose dans 1800 parties d'une solution de soude caustique de densité 1,22. Cette solution présente une couleur foncée et possède une odeur rappelant celle de la colle forte. Elle fournit des fils incolores et transparents. Enfin Waite et la Cellulose Products Company (4) de Wilmington (Etats-Unis) additionnent la solution de viscose d'huile de térébenthine et de silicates alcalins.

5° *Coagulation du fil de viscose.* — Stearn (5) détermine la coagulation du fil de viscose au sortir des capillaires à l'aide d'une solution de chlorure d'ammonium à 17-20 $^0/_0$. Il élimine les sous-produits formés dans cette réaction en traitant le fil d'abord par une solution chaude de chlorure d'ammonium, puis par des bains successifs de carbonate de soude, d'hypochlorite de soude, d'acide chlorhydrique et d'eau. Stearn et Woodley (6), la Société française du viscose (7) et le prince G. Henckell von Donnersmark (Neudeck Oberschlesien) (8) éliminent le sulfure et le sulfhydrate d'ammonium qui par leur présence sur la fibre la rendent gluante et difficile à filer, en la traitant d'abord par une solution de sel d'un métal dont le sulfure est insoluble (zinc, fer, manganèse) puis par une solution légèrement acidulée. Les Vereinigten Kunstseidefabriken (Frankfurt a/M) et F. et A. Lehner (9) précipitent le viscose par l'acide sulfurique étendu. Elles éliminent le soufre précipité sur la fibre en la traitant par une solution d'un sel susceptible de le dissoudre (sulfure de sodium, sulfite ou bisulfite de soude).

Quoique la découverte de la soie au viscoïde soit récente, elle est déjà entrée dans le commerce. Elle est fabriquée notamment par les Kunstseide und Acétatwerken de Sidowsaue près Stettin et par la Société française du viscose de Paris. Elle est connue sous les noms de « lustracellulose » (Cross et Bevan) et de « Stearnofil » (Stearn).

A côté de la fabrication de fils de soie artificielle, la solution de viscose a reçu également d'autres applications.

C'est ainsi que : « Subrenat (10) recouvre le tissus d'une couche de viscose afin de le rendre brillant, que Fielding (11) réalise à l'aide du viscose des effets de relief sur tissus et que Aykroyd et Krais (12) et Ashwell (13) réalisent une transformation superficielle du fil de coton mercerisé en viscose en le traitant par le sulfure de carbone à une température variant entre 25 et 40°, puis par une solution bouillante de sulfate ou de chlorure de sodium.

La teinture de la soie au viscoïde s'effectue généralement en additionnant la viscose de colorants en quantité convenable. A ce sujet Fielding a pris un brevet (14) d'après lequel il obtient des fils de soie artificielle colorée en préparant son viscose à l'aide de chiffons de coton de couleur (15).

III. — Soie artificielle obtenue à partir de l'acétate de cellulose.

Traitée par l'acide sulfurique, la cellulose fournit un sulfodérivé $C^6H^8O^3(SO^4H)^2$ (16) qui traité par l'eau se décompose en donnant naissance au dérivé $C^{12}H^{22}O^{11}$ qui a reçu le nom d'hydrocellulose (17) Chauffé en vase clos avec l'anhydride acétique, la cellulose ou mieux l'hydrocellulose dont nous venons de parler fournit un liquide jaunâtre qui traité par l'eau précipite des flocons blancs d'acétate de cellulose. C'est sur cette dernière réaction qu'est basé l'emploi de l'acétate de cellulose pour la préparation de la soie artificielle. Cette fabrication a donné matière à divers brevets que nous allons énumérer.

---

(1) Stearn. — Brevet américain 716778 et brevet anglais 7023, de **1903**.
(2) Société Française du Viscose. — Brevet français 334636, du 14 septembre **1903** et brevet d'addition 2445, du 25 novembre **1903**.
(3) Kunstseidefabriken (Franckfurt a/M). — Brevet français 323743.
(4) Waite et la cellulose products company (de Wilmington). — Brevet americain 689336 et 689337.
(5) Stearn. — Brevet anglais 1020, de **1898** et D. R. P. 108511, du 18 novembre **1898**.
(6) Stearn et Woodley — Brevet américain 725016.
(7) Société française du viscose. — Brevet français 343515.
(8) Prince Henckell v. Donnersmarck. — D. R. P. 152743, du 2 juillet **1903** et 153817, du 28 janvier **1904**.
(9) Vereinigten Kunstseidefabriken et F. et A. Lehner. — Brevet français 323474.
(10) Subrenat. — Brevet français 328179.
(11) Fielding. — Brevet 9849, de **1903**.
(12) Aykroyd et Krais. — Brevet français 295395.
(13) Ashwell. — Brevet français 322557.
(14) Fielding. — Brev. angl. 20396. de **1901**.
(15) Cft. *Revue des matières colorantes* de Lefevre, **1898**.
(16) Stern. — *Ber.*, XXVIII, p. 412 et *Journ, of. soc. of. chem. ind*, **1895**, p. 74 et 90.
(17) Bumcke et Wolffenstein. — *Ber.*, **1901**, p. 2415.

1° *Préparation de l'hydrocellulose.* — Girard [1] prépare l'hydrocellulose en imprègnant le coton d'acide sulfurique à 49° Bé et en le lavant à grande eau au bout de 24 heures. Le produit ainsi obtenu est très cassant et s'effrite par action du frottement. Il est très oxydable et se colore en jaune à 50° par absorption de l'oxygène de l'air. Il est soluble en jaune dans la potasse à 1 °/₀. Girard a également proposé de le préparer en imprègnant la cellulose d'une solution acide faible et maintenant à 100°. Mais ce procédé est moins recommandable, car la cellulose charbonne si l'action de l'acide est trop prolongée. Mitscherlich prépare également l'hydrocellulose par action de l'acide sulfurique sur la cellulose [2]. Les fabriques Sthamer (Hambourg) la préparent soit en traitant la cellulose brute par de l'acide acétique renfermant du chlore libre à une température de 60 à 70° [3] soit par action de l'acide chlorhydrique sur un mélange de cellulose et de chlorate de potasse à une température de 60 à 70° [4]. On obtient par ce dernier procédé une hydrocellulose sous forme d'une poudre blanche très résistante aux acides et aux alcalis.

2° *Préparation de l'acétate de cellulose.* — Lederer [5] prépare l'acétate de cellulose par chauffage à 60-70° d'un mélange d'hydrocellulose, d'anhydride acétique et d'acide sulfurique. L'acétylcellulose ainsi obtenue est soluble dans l'éther et le chloroforme. Dans un nouveau brevet [6] il chauffe à 50° un mélange de cellulose et d'acide acétique renfermant un peu d'acide sulfurique. Après refroidissement il additionne l'hydrocellulose ainsi obtenue de la quantité convenable d'anhydride acétique. La fabrique de produits chimiques du Dr R. Sthamer [7] prépare l'acétylcellulose en chauffant à 65-70° un mélange d'hydrocellulose (préparée d'après le brevet 123121), d'acide acétique, de chlorure d'acétyle et d'acide sulfurique. Les Farbenfabriken vm Fr. Bæyer et Cº (Elberfeld) [8] l'obtiennent en chauffant à 45° un mélange de cellulose d'anhydride acétique, d'acide acétique et d'acide sulfurique. L'acétylcellulose ainsi obtenue est soluble dans l'alcool et dans la pyridine. Miles and Pierce (Brooklyn) [9] l'obtiennent en chauffant à 70° un mélange de cellulose, d'anhydride acétique d'acide acétique et d'acide sulfurique. et Landsberg [10] substitue l'acide phosphorique à l'acide sulfurique dans le mélange précédent. Little Walker et Mork (Boston) [11] préparent l'acétate de cellulose en chauffant à 80° un mélange de cellulose, d'acide acétique, d'anhydride acétique et d'un mélange de phénolsulfonate de sodium et d'acide phénolsulfonique ou de naphtolate de sodium et d'acide naphtolsulfonique. Wohl (Charlottenburg) [12] l'obtient en acétylant la cellulose à l'aide d'un mélange de solution nitrobenzénique de chlorure d'acétyle et de chlorure de zinc ou de magnésium en présence de la pyridine ou de la quinoléine. Balston et Briggs [13] l'obtiennent en mélangeant de l'acide acétique, de l'anhydride acétique, de l'oxychlorure de phosphore et de la ouate et laissant ce mélange dans une étuve à 55° pendant 7 à 8 heures. L'acétate de cellulose ainsi obtenu est soluble dans l'éther et le chloroforme.

D'autre part le prince Henckell v. Donnersmarck [14] prépare les homologues supérieurs de l'acétate de cellulose par action d'un sel organique gras de zinc ou de magnésium et de chlorure d'un acide gras sur la cellulose en présence de nitrobenzol. Les dérivés ainsi obtenus sont solubles non seulement dans les dissolvants ordinaires de l'acétate de cellulose mais encore dans l'éther acétique et l'acétone et ils s'y dissolvent d'autant plus rapidement que leur poids moléculaire est plus élevé. Bœsch (Boston) [15] arrive aux mêmes résultats en faisant agir un chlorure d'acide organique sur le thiocarbonate de cellulose et en décomposant par les méthodes ordinaires le thiocarbonate éthérifié $C^6H^{10}O^5CS^2$ CO.R ainsi obtenu [16].

La filature de la soie à l'acétate de cellulose s'opère de la même façon que celle de la soie au collodion. Au sortir des capillaires le fil est coagulé par passage dans un bain d'eau, puis il est séché. Il se présente alors sous la forme d'un fil brillant à éclat soyeux, qui présente sur le fil obtenu à partir du collodion, l'avantage de n'être point inflammable. Il est par suite susceptible d'être employé, sans nécessiter de traitement préalable analogue à celui de la dénitration. Il est à remarquer en outre, qu'alors qu'avec la nitrocellulose, le poids de soie obtenue est à peine égal à celui de la cellulose employée les rendements en acétate de cellulose correspondent au double du poids de cellulose traitée. Ces divers avantages font de l'acétate de cellulose une matière première très intéressante pour la fabrication de la soie artificielle. La soie qu'elle fournit manque toutefois un peu de souplesse et d'élasticité défauts auxquels Little Mork et Walker [17] ont cherché à remédier en additionnant la solution d'acétate de cellulose, d'huile ou de phénol. Elle est en outre moins stable que la soie à la nitrocellulose en présence des acides et des alcalis. Aussi a-t-on proposé de la recouvrir d'une mince

---

(1) Girard. — *Berichte* IX, p. 65 et *Ann. de chimie et de physique*, **1881**, p. 337-384.
(2) Mitscherlich. — D. R. P. 68600, du 8 juin **1892** et 60653 du 9 juin **1891**.
(3) F. chem. Præparate Dr R. Sthamer (Hamburg). — D. R. P. 123121, du 2 mars **1900**.
(4) F. chem. Præparate Dr R. Sthamer (Hamburg). — D. R. P. 123122, du 2 mars **1900**.
(5) Lederer. — D. R. P. 118538, du 19 août **1899**.
(6) Lederer. — Brevet français 319848.
(7) F. chem. Præparate Dr R. Sthamer (Hamburg). — D. R, P. 692497.
(8) Farbenfabriken vormals. Fr. Bæyer et Cº. — Brevet français 317707, du 18 décembre **1901** et brevet d'addition 1425, du 30 décembre **1903**.
(9) Miles et Pierce, — Brevet américain 733729.
(10) Landsberg. — Brevet français 316500 et brevet autrichien 17456, du 1er août **1904**.
(11) Little Walker et Mork. — Brevet américain 709922 et brevet français 324862.
(12) Wohl D. R. P. 139669.
(13) Balston et Briggs. — Brevet anglais 10243, du 5 mai **1903**.
(14) Prince Henckell v. Donnersmarck — D. R. P. 118538, du 19 août **1899**.
(15) Bœsch. — Brevet américain 708456.
(16) Voir également Steam et Topham. — Brevet anglais 16604, de **1903**.
(17) Little Mork et Walker. — Brevet américain 712200.

couche de nitrocellulose. En présence des matières colorantes, elle ne se teint pas. On arrive néanmoins à obtenir des fils colorés en ajoutant des matières colorantes à la solution à filer (1). Se basant sur cette indifférence de l'acétate de cellulose vis-à-vis des colorants organiques, Wagner (2) a imaginé une méthode de production de doubles teintes sur tissus consistant à tisser les fils d'acétate de cellulose concurremment avec d'autres textiles. A la teinture les fils d'acétate de cellulose restent incolores. Il est à noter que la substitution de la nitrocellulose à l'acétate de cellulose produit ici les mêmes résultats.

A coté de son emploi à la fabrication de fils, l'acétate de cellulose est aussi utilisée pour brillanter les fils de coton. On y arrive d'après Lederer (3) en trempant le fil de coton dans un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique et en le lavant au bout de dix minutes.

La soie à l'acétate de cellulose est connue en Amérique sous le nom de « cellestronsilk ». Elle y est beaucoup employée pour recouvrir les fils conducteurs d'électricité. Elle possède en effet de remarquables propriétés isolantes. Elle présente d'autre part, lorsqu'elle est sèche des propriétés électriques plus énergiques que celles de la soie naturelle et se recommande pour la production d'électricité statique.

IV. — Soie artificielle obtenue à partir d'une solution de cellulose dans le chlorure de zinc.

Cette solution qui est principalement employée pour la fabrication de fils pour lampes à incandescence peut être obtenue en chauffant, à une haute température, un mélange de cellulose et de chlorure de zinc en solution aqueuse (4). La liqueur sirupeuse ainsi réalisée est susceptible d'être filée, mais le fil qu'elle fournit est malheureusement d'une trop faible résistance pour pouvoir être utilisé comme substitut de la soie naturelle. A la température élevée à laquelle on est forcé d'opérer (5), le chlorure de zinc détermine en effet la dépolymérisation de la cellulose et la formation conséquente d'une cellulose dépolymérisée peu résistante, Wynne et Powell (6) ont essayé, sans grand succès d'ailleurs, d'atténuer cette dépolymérisation en additionnant le chlorure de zinc de chlorure d'aluminium. Plus heureux le Dr Bronnert (7) y a réussi en substituant à la cellulose, la cellulose sodique, beaucoup plus soluble dans le chlorure de zinc. Les solutions ainsi obtenues doivent être conservées à basse température pour éviter leur décomposition.

V. — Soie artificielle obtenue à l'aide d'une solution de cellulose dans les acides sulfurique et phosphorique.

Langhans a breveté la préparation d'une nouvelle solution susceptible d'être transformée en soie artificielle. Son procédé consiste à dissoudre la cellulose dans un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide phosphorique et à traiter la liqueur sirupeuse ainsi obtenue, soit par les éthers glycériques ou éthyliques des acides sulfurique phosphorique ou nitrique, soit par de l'alcool (8).

La soie obtenue à l'aide de cette solution n'est malheureusement pas de bien bonne qualité. La stabilité de cette solution est en effet faible et elle précipite une cellulose qui est toujours plus ou moins altérée (9).

VI. — Soie artificielle obtenue à partir d'une solution de cellulose acide dans la lessive de soude.

Cette soie est obtenue par les Vereinigten Kunstseidefabriken de Francfort (10) en filant une solution de cellulose acide dans la lessive de soude (11) et en précipitant le fil au sortir des capillaires à l'aide d'une solution acide. Pour la préparation de la solution les Vereinigten Fabriken donnent la formule suivante qui est paraît-il la seule susceptible de fournir de bons résultats : « 10 parties de coton sont « mélangées avec 100 parties d'acide sulfurique de densité 1,55, la masse est projetée dans l'eau et la « cellulose acide précipitée est lavée puis dissoute dans 100 parties de lessive de soude de densité 1,12 ».

VII. — Soie artificielle Parisienne.

On a donné le nom de « soie artificielle parisienne » au fil de cellulose obtenu à partir de la solution de cellulose dans la liqueur cuproammoniacale de Schweitzer. Cette solution a été utilisée dès 1884, par

---

(1) Althausse (Billwärder). — Brevet américain 692775.
(2) Wagner (Berlin). — D. R P. 152432.
(3) Lederer. — Brevet français 320885.
(4) Deaper et Tomkins. — D. R. P. 113786 et brevet anglais 17901, du 30 juillet **1897**. Deaper Tomkins Fehlert et Loubier. — D. R. P. 113786, du 3 mai **1898**.
(5) Cross et Bevan. — *Cellulose*, p. 8 et 12 (**1895**).
(6) Wynne et Powell. — Brevet anglais 16805, du 22 décembre **1884**.
(7) Dr Bronnert. — Brevet américain n° 646799, du 3 avril **1900** et D. R. P. 118837 du 8 août **1900**.
(8) Langhans. — D. R. P. 82857, du 16 avril **1893**.
(9) Stern. — *Ber.*, XXVIII, p. 462.
(10) Vereinigten Kunstseidefabriken. — Br. français 323475.
(11) Bumcke et Wolffenstein. — *Ber.* **1901**, p. 2415.

Weston (1) pour la fabrication des fils pour lampes à incandescence, mais c'est Despeissis qui a le premier songé, en 1890, à l'appliquer à la préparation du fil de soie artificielle (2). Malheureusement Despeissis laissa son procédé à l'état d'essai de laboratoire et, son brevet étant échu en 1892, pour cause de non paiement de la taxe annuelle, son idée tomba momentanément dans l'oubli. Elle en fut tirée en 1897, par Frémery et Urban, qui, sous le nom de Pauly, brevetèrent (3) le premier procédé pratique de préparation de la soie artificielle parisienne. Considérablement modifié et amélioré par ses auteurs, ainsi, que par le Dr Bronnert (4), ce procédé est appliqué aujourd'hui industriellement par la « Vereinigten Glanzstofffabriken Actiengesellschaft d'Aachen », qui exploite une usine à Oberbruch, près Elberfeld, dirigée par Frémery et Urban, et une usine à Niedermorschweiler, près Mulhouse, dirigée par le Dr Bronnert, usine qui, à elle seule, peut fabriquer de 700 à 800 kilogrammes de soie par jour — et par la Compagnie de la Soie artificielle Parisienne de Givet (Nord). Il comprend une série d'opérations successives que nous allons étudier.

1° *Préparation de la liqueur cuivreuse.* — Cette solution est obtenue en faisant agir à une température de 4° à 6° de l'ammoniaque sur de la tournure de cuivre, en présence d'acide lactique. Au bout de dix jours environ, la solution bleu intense d'hydrate cuivreux ainsi réalisée est suffisamment concentrée pour être utilisée (5).

2° *Préparation de la solution cuproammoniacale de cellulose.* — Dans son brevet de 1890, Despeissis préparait cette solution en dissolvant à la température ordinaire, la cellulose dans la liqueur cuproammoniacale. Ce mode opératoire était défectueux, la dissolution était fort lente à se produire et son pourcentage en cellulose relativement faible. En outre cette dissolution s'accompagnait toujours d'une oxydation qui en modifiant profondément la molécule de la cellulose la rendait peu propre à être transformée en fils. Frémery et Urban, dans leur brevet « Pauly », ont réussi à diminuer considérablement cette oxydation en préparant leur dissolution, d'après la méthode préconisée par John Mercer (6), c'est-à-dire à froid. Néanmoins la dissolution s'opérait toujours avec une extrême lenteur. Il était donc désirable de trouver un moyen d'augmenter la solubilité de la cellulose dans le réactif cuivreux, sans altérer ses autres propriétés. Bronnert y a réussi en transformant la cellulose soit en oxycellulose, soit en cellulose hydratée (7). Il a obtenu, avec l'oxycellulose des solutions, pouvant atteindre facilement un pourcentage de 8 % en matière solide et avec la cellulose hydratée des solutions encore plus concentrées et tout particulièrement aptes à être filées. Il s'y est par suite arrêté. Pour la préparation de la cellulose hydratée, il recommande le procédé suivant : « 100 kilogrammes de cellulose ou mieux d'hydrocellulose (8) sont mélangés avec 1000 litres d'une solution renfermant 30 kilogrammes de carbonate de soude et 50 kilogrammes de soude caustique et chauffés en vase clos pendant 3 1/2 h. environ sous une pression ne 2 1/2 atm. Le coton mercérisé ainsi obtenu est ensuite lavé, essoré, blanchi au chlorure de chaux, lavé, essoré à nouveau (9). Il est alors prêt à être dissous dans la liqueur cuproammoniacale.

A cet effet, 7 à 8 kilogrammes de cellulose hydratée sont mélangés dans un malaxeur avec 100 litres de liqueur de Schweitzer. Sous l'action de cette liqueur, la cellulose subit d'abord une contraction longitudinale, qui, d'après Hœhnel et Kitredge peut atteindre une valeur de 40 à 60 % et une augmentation de diamètre égal à *six fois son diamètre primitif*, puis elle se dissout graduellement. On juge que la solution ainsi obtenue est terminée lorsqu'en en versant 4 à 5 centimètres cubes dans un flacon bouché à l'émeri et en retournant ce flacon, elle s'écoule en formant un fil continu. Elle est alors filtrée au filtre presse, puis laissée reposer dans de grands réservoirs. Au bout de quelques jours de repos, elle est prête à être filée (10).

Filature de la soie parisienne (11). — A cet effet elle est envoyée à l'appareil de filature ou elle est soumise à une pression de 2 à 4 atmosphères qui la force à traverser des capillaires de 0,20 mm d'ouverture. Elle en sort sous la forme d'un fil semi fluide qui est immédiatement coagulé par passage dans un bain d'acide sulfurique renfermant de 30 à 65 % de monohydrate, puis enroulé sur des bobines de verre.

Dans un brevet récent, Thiele (12) a modifié ce procédé de filature en ce sens qu'il fait jaillir par des orifices capillaires de 1/2 millimètre de diamètre, une solution très concentrée de cellulose dans un liquide

---

(1) Cft... Strehlenert. — *Teknisk Tidskrift*, **1901**, n° 42, p. 296.

(2) Despeissis. — Brevet français n° 203741. du 12 février **1890**.

(3) Fremery et Urban (Pauly).— D. R. P. 98642, du 1er décembre **1897** et brevet français 286692, du 10 mars **1899** et brevet d'addition du 14 octobre **1899**.

(4) Voir : Bronnert. — D. R. P. 118836, du 8 août **1899** ; Bronnert Fremery et Urban. — D. R. P. 119098, du 9 mai **1899** et D. R. P. 119230, du 10 juillet **1900** ; Bronnert. — D. R. P. 125310, du 19 octobre **1900** ; Fremery et Urban. — D. R. P. 121429, du 10 mars **1899** et D. R. P. 121430, du 13 août **1899** et D. R. P. 111313, du 16 mars **1899** ; Bronnert. — Brevet anglais 18884, du 19 septembre **1899** ; Consort Mulhousien. — Brevet anglais 13361 du 27 juin **1699**

(5) Voir aussi D. R. P. 113208 du 15 juillet **1899** de la *Ste Gen. des mat. plastiques* (Paris) et Bouzat. — *Comptes rendus*, Paris. **1902**. XXXIV, p. 1502.

(6) Voir Parnell. — *The Life and Labour of. John Mercer*, **1886**, p. 214.

(7) Voir Bronnert. — *Bull. de la Soc. Ind. de Mulhouse*, mai, juin **1900**.

(8) Bronnert. — D. R P. 118836, du 8 août **1899** et Bronnert Frémery et Urban. — D. R P. 119098.

(9) Foltzer. — Brevet Belge, de juillet **1904**.

(10) En incorporant des pigments dans cette solution comme l'a proposé Wagner, on obtient des fils de cellulose opaque.

(11) Pour de plus amples renseignements sur cette opération, voir Foltzer. — *La fabrication de la soie parisienne*, p. 36 et suivantes.

(12) Bronnert. — D. R. P. 125310, du 19 octobre **1900**.

(13) Thiele (Barmen). — *Amer. Pat.*, 710819 et D. R. P. 154507 du 20 janvier **1904**.

susceptible de la précipiter lentement (tel, par exemple, que l'eau chaude, l'éther acétique, la benzine, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, les mélanges d'huile et d'oléine et de ligroïne et d'éther et les solutions aqueuses d'alcool, d'éther et de glycérine, etc.). Le fil semi-solide ainsi réalisé est passé ensuite dans une deuxième solution qui le précipite entièrement.

Les fils obtenus par l'une ou l'autre des méthodes que nous venons de mentionner sont alors lavés à l'eau, puis au savon, séchés, humidifiés à nouveau pour en faciliter le dévidage, dévidés sur des bobines, guindrés, titrés et enfin livrés, soit au tissage, soit à la teinture. Cette dernière opération s'exécute comme dans le cas du coton. On peut enfin, comme l'a proposé Weil [1], communiquer à ces fils un aspect perlé en leur faisant traverser rapidement une solution de gélatine. Il se dépose ainsi sur le fil une série de gouttelettes de gélatine qui, par séchage, lui communiquent l'aspect désiré.

VIII. — Soie artificielle obtenue à partir de solution ne renfermant pas de cellulose.

Bernstein file un mélange de gélatine en solution et d'extrait aqueux de soie naturelle et insolubilise le fil obtenu à l'aide de formaldéhyde en vapeur. Il obtient ainsi un fil qui est, paraît-il, brillant, résistant élastique et inattaquable par l'eau [2]. L. E. Jannin [3] fabrique également son fil à partir de la gélatine au point de vue spécial de l'imitation du crin de cheval. Enfin Millar [4] oblient la soie « Vanduara » en filant une solution chaude de gélatine bichromatée.

IX. — Soie artificielle obtenue à l'aide de compositions plastiques.

Cadoret [5] transforme en fils une composition plastique obtenue à partir de vieux chiffons nettoyés à la soude caustique. Le prix de fabrication de son produit n'est que de 6,50 fr. le kilog.

Dans le même ordre d'idée, Foltzer [6] signale un procédé consistant à enduire des cylindres d'une couche épaisse de collodion mélangé de colle à les placer sur un tour et à les faire tourner devant un burin en acier. Sous l'influence de cette rotation, le burin détache de la couche un fil continu et brillant qu'on enroule sur des bobines.

Tels sont brièvement exposées les différentes méthodes de production de la soie artificielle [7]. Elles conduisent toutes à l'obtention d'un fil bien supérieur comme éclat et comme brillant au fil de soie naturelle, mais qui présente malheureusement, lorsqu'on le mouille, le grave défaut de perdre la majeure partie de sa résistance. Ce défaut — auquel Bardy [8] a cherché à remédier en le traitant par de l'acide sulfurique et Thiele [9], à l'aide de chlorure de calcium, d'alcool et de vapeur d'eau surchauffée à 105°-120° — ne lui permettra guère de se substituer entièrement au fil de soie naturelle et d'être employé seul pour la fabrication de tissus. Il restera probablement, principalement intéressant pour l'obtention de tissus mélangés [10].

---

(1) Weil. — D. R. P. 128692.
(2) Bernstein. — Brevet américain 712756.
(3) L. E. Jannin. — Brevet français 342112, du 1er avril **1904**.
(4) Millar. — D. R. P. 88225, du 11 juillet **1895**.
(5) Cadoret. — Brevet français 256854 du 2 juin 1896.
(6) Foltzer. — *La fabrication de la soie artificielle parisienne* (Fraize Vosges, **1903**), p. 81.
(7) En ce qui concerne la description des appareils servant à la fabrication de la foie artificielle, nous renvoyons nos lecteurs à l'intéressant ouvrage de Joseph Foltzer. *La fabrication de la soie artificielle parisienne*, (imp. Ch. Girompaire, Fraize Vosges, **1903**), et aux différents brevets relatifs à cette question (Brevets : Strehlenert. — D. R. P. 148038 ; Thiele. — D. R. P. 148889 et 133427 ; Topham. — D. R. P. 125947, 127046 et 138507 ; Ver. Kunstseidefabriken. — Brevet français 317094 ; Cochius. — Brevet anglais 9017 de **1903** ; Stoerk Dubois et Baudry d'Asson. — Brevet americain 713360 ; Cooley. — Brevet américain 692631 ; L. Naudin. — Brevet français 767421, du 16 août **1904** ; Auscher et Thormann. — D. R. P. 56331 du 6 févr. **1890** ; Frémery et Urban. — D. R. P. 121429 du 10 mars **1899**, etc
(8) Bardy (Paris). — Brevet français 314464.
(9) Thiele (Barmen). — D. R P. 134312, du 27 janvier **1901**.
(10) Pour d'autres renseignements sur la soie artificielle, nous renvoyons nos lecteurs aux ouvrages de Foltzer ; *La fabrication de la soie artificielle parisienne*, (Fraize Vosges, imprimerie Ch. Girompaire) et de C. Suvern. — *Die kunstliche Seide*, (librairie A. Hartleben, 19, Seilerstätte, Vienne) et aux articles de Suvern (*Lehner's Farberzeitung*, **1902**, 1), de Setlik (*Lehners Fărbztg.*, **1901**, 18) de Massot (*Leipziger Monatschr. f. Textilind*, **1902**, p. 759), de Beetz (*Oest Wollen o. Leinenind*, **1902**, 12), de Suvern. — *Chem. Ztg.*, **1901**, p. 185, 412 et 699 et **1902**, p 437 et 539, de Herzog et Suvern (V. *Int. Kongress ang. chemie*, **1903**. *Chem. Ztg.*, **1903**, XXVII, 592 ; de Westergreen. — *Chem. Ztg.*, **1902**, XXVI, 116 ; de E. Thiele. — *Chem. Zeitg.*, **1904**, p. 715 et de Margosches. — *Zeitschrift. gesam. Textilind*, **1900-1901**.

LE FOUR ÉLECTRIQUE

SON ORIGINE, SES TRANSFORMATIONS ET SES APPLICATIONS

Par M. **Adolphe Minet**

(*Suite*) (1)

PARTIE THÉORIQUE

—

L'étude purement théorique du Four Electrique se rattache à deux sciences, la chimie et la physique ; on ne peut donc l'aborder avec fruit que si l'on possède une certaine somme de connaissances de l'une ou de l'autre.

Si les données chimiques utiles à l'électro-métallurgiste sont limitées, ou peuvent s'acquérir assez rapidement par le physicien, le chimiste aura par contre quelque peine à trouver un exposé complet des questions physiques qui lui sont indispensables, et qu'on rencontre rarement groupées dans un seul ouvrage.

Nous allons réunir ici pour les lecteurs du *Moniteur Scientifique* qui souvent l'ont demandé, les notions qui leur sont indispensables de connaître pour la lecture des mémoires que nous publions ici d'Electrochimie et d'Electrométallurgie et que l'on rencontre aujourd'hui dans la Grande Industrie Chimie.

Ce sont ces questions qui font plus spécialement l'objet de la seconde partie de ce mémoire, où on les a résumées en trois chapitres : *Unités et grandeurs physiques*, où l'on traite des dimensions des unités et grandeurs mécaniques et électriques.

Systèmes et cycles électriques, que forment les solides et les liquides à fonctions acide, basique ou saline. Dans les dispositifs décrits, l'auteur a pris comme exemple les *dissolutions*, mais, en leur substituant les *corps fondus*, on peut toujours former des systèmes et des cycles semblables.

Lois fondamentales d'électrochimie. Etablies pour les dissolutions, on les considère comme applicables aux corps fondus.

Cet exposé est accompagné de nombreuses tables donnant les constantes les plus usuelles admises universellement.

UNITÉS ET GRANDEURS PHYSIQUES

Définitions. — On donne le nom de *grandeur* ou *quantité physique* à toute quantité ou tout phénomène, capable d'augmentation ou de diminution, et d'*unité*, à la grandeur physique servant de commune mesure à toutes les quantités de même espèce.

L'Ensemble des grandeurs et unités, déduites les unes des autres par une série de relations simples, et établies en partant de certaines grandeurs et unités fondamentales, constitue un *système*.

Le système adopté généralement pour la détermination des unités et grandeurs physiques est le système C.G.S., avec comme grandeurs, la longueur, la masse et le temps, et comme unités, le centimètre, le gramme-masse et la seconde.

Proposé en 1864 par la British Association, il a été complété par les Congrès Internationaux des Electriciens de Paris 1881 et 1889 ; Francfort 1891 ; Chicago 1893 ; Genève 1896 et Paris 1900.

Unités fondamentales. — *Longueur* [L]. Unité : le *centimètre*, ou la centième partie du mètre, qui est la dix-millionième partie du quart du méridien terrestre. Le mètre-étalon est déposé au Bureau International des Poids et Mesures.

Masse [M]. — Unité : le *gramme-masse*, ou masse de 1 centimètre cube d'eau à 4° C. C'est la millième partie de la Masse du kilogramme étalon, conservé au Bureau des Poids et Mesures.

Il faut remarquer que la Masse d'un corps, est une grandeur indépendante de la pesanteur. La balance est un appareil qui ne pèse pas les corps, mais qui compare leur masse, en se servant du phénomène de la pesanteur, force dont l'intensité varie au contraire avec la latitude.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, avril **1905**, p. 241.

Temps [T]. — Unité : 1 seconde ou $\frac{1}{86\,400}$ partie du jour solaire moyen. — 1 heure égale 60 minutes ou 3 600 secondes.

Unités dérivées. — En pratique on emploie des *unités dérivées* des unités C. G. S., dont on établit les dimensions en fonction des unités fondamentales.

GRANDEURS ET UNITÉS MÉCANIQUES

Vitesse [V]. — La vitesse est le quotient du chemin parcouru par un mobile, en mouvement uniforme, par le temps employé à le parcourir $v = \frac{l}{t}$. Unité : C. G. S. $[V] = \frac{L}{T} = LT^{-1}$.

Accélération [a]. — L'accélération d'un mobile animé d'un mouvement uniformément varié est le quotient de son accroissement de vitesse par l'accroissement du temps $a = \frac{dv}{dt}$. Unité : C. G. S. $[a] = \frac{V}{T} = LT^{-2}$: accélération d'un corps soumis à un mouvement uniformément varié, dont la vitesse augmente de 1 centimètre par seconde.

Accélération de la pesanteur. $g_0 = 981$ centimètres, ou $g = 9{,}81$ mètres, moyenne des accélérations de la pesanteur prises à 45° et 50° de latitude.

Force [F]. — Cause imprimant un mouvement à une masse. Unité : C. G. S. : $[F] = MLT^{-2}$, ou *dyne*. C'est la force qui, agissant sur la masse de 1 gramme pendant 1 seconde lui imprime une accélération de 1 centimètre.

Si l'on assimile un poids à une force, on peut écrire :

1 dyne = 0,0010193 gramme = $0{,}10193 \times 10^{-5}$ kilogramme.
1 gramme = 981 dynes. 1 kilogramme = $9{,}81 \times 10^5$ dynes.

Energie ou travail [W]. — Le travail est le produit d'une force par le chemin que parcourt son point d'application dans la direction de la force.

Unité : C. G. S. : $[W] = ML^2T^{-2}$, l'*Erg* ; c'est le travail produit par une dyne, quand la distance parcourue par son point d'application, et dans sa direction, est 1 centimètre.

L'Unité pratique est le *kilogrammètre*, ou travail produit par un poids de 1 kilogramme tombant de 1 mètre de hauteur :

1 Erg = 0,0010193 centimètre gramme = $0{,}10193 \times 10^{-7}$ kilogrammètre
1 centimètre-gramme = 981 Ergs. 1 kilogrammètre = $9{,}81 \times 10^7$ Ergs.

Pour les *travaux industriels*, l'Unité adoptée est le cheval-vapeur, H. P., qui vaut : En France, 75 kilogrammètres ou $735{,}75 \times 10^7$ Ergs ; en Russie, 75,8 kilogrammètres ou $743{,}6 \times 10^7$ Ergs ; en Angleterre, 76 kilogrammètres ou $745{,}6 \times 10^7$ Ergs ; en Autriche, 76,1 kilogrammètres ou $746{,}5 \times 10^7$ Ergs ; en Prusse, 75,3 kilogrammètres ou $738{,}7 \times 10^7$ Ergs.

Equivalent mécanique de la chaleur. — L'équivalent mécanique de la chaleur, c'est-à-dire de la petite calorie ou calorie-gramme, est exprimé en unités absolues par la constante $[j] = 4{,}189 \times 10^7$ Ergs = 0,427 kilogrammètre.

La grande calorie, ou calorie kilogramme a pour équivalent mécanique $[J] = 1\,000\,[j] = 427$ kilogrammètres.

GRANDEURS ET UNITÉS ÉLECTRIQUES

Tout courant électrique comprend trois éléments : la force électromotrice ou différence de potentiel, E ; l'intensité, I ; la résistance, R.

Les relations qui relient entre eux ces éléments, ou qui expriment les différents travaux du courant électrique traversant un *conducteur*, varient avec la nature de ce conducteur.

Conducteurs électriques. — Considérés au point de vue de leurs propriétés électriques spécifiques, les corps se divisent en deux groupes :

1° Les corps à *conductibilité métallique* ou conducteurs de première classe. L'action qu'exerce sur eux l'électricité se réduit à un dégagement de chaleur, qui tend à élever leur température à un degré plus ou moins grand suivant leur refroidissement, mais qui reste invariable au bout d'un certain temps si l'intensité du courant est constante.

Au moment où l'équilibre de la température est bien établi, les éléments du courant sont régis par la *loi de Ohm*, ou formule de régime : $E = RI$.

Le *travail calorifique* est exprimé par la *loi de Joule* $T_c = KEI\theta$; $T_c = KRI^2\theta$, où θ est le temps en secondes ; K un coefficient qui, lorsque les éléments sont pris en unités pratiques (E en volts ; R en ohms ; I en ampères) telles que nous les définissons plus loin est égal à 0,2387, *le travail calorifique étant exprimé en petites calories.*

Les corps qui font partie de ce groupe sont les métaux, et quelques conducteurs solides tels que le charbon aggloméré sous forte pression et recuit à haute température, les sulfures métalliques naturels ou coulés après fusion, etc.

Certains composés chimiques, amenés à l'état de fusion ignée, qui entrent dans la 2e classe des conducteurs, se comportent comme les conducteurs de première classe, pour des courants de faibles intensités ; c'est-à-dire qu'on peut leur appliquer nettement la loi de Ohm.

La résistance électrique des métaux augmente avec la température ; celle du charbon, des sulfures, des corps fondus, et d'une manière générale, la résistance des corps de faible conductibilité diminue au contraire à mesure que la température augmente. Une des caractéristiques des conducteurs de première classe ou agissant comme tels, est de ne subir aucune modification moléculaire par le passage du courant, lorsque, par exemple, l'intensité est assez faible ou le refroidissement suffisamment grand pour que leur température ne dépasse pas une certaine limite.

Mais il y a des cas, et nous en trouverons notamment dans les applications du Four électrique, où le conducteur est placé dans des conditions telles que sa température atteint la limite où se produisent certaines *réactions physiques*, comme : fusion, volatilisation, polymérisation, etc., etc.

Pendant toute la durée de ces réactions, bien que la température reste constante, les éléments du courant qui traverse le conducteur ne satisfont plus ni à la loi de Ohm, ni à celle de Joule.

Et si pour traiter le cas général, nous admettons que les dimensions du conducteur, à cette température limite ne varient pas, (ce qui est toujours possible, même dans le cas de volatilisation si l'on opère une alimentation rationelle) les formules qui relient entre eux les éléments du courant prennent la forme : *formule de régime* : $E = (e \pm e_1) + R_1I$; Expressions du Travail : $T_c = KEI\theta$, Energie totale électrique ; $T_c = K\theta\,[(e \pm e_1)\,I + R_1I^2]$ travaux partiels ; ou e, e_1 expriment des Forces contre-électromotrices dépendant des travaux physiques, que subissent les conducteurs.

Les *Electrolytes* et les *diélectriques* ou *conducteurs de deuxième classe*. Ces corps n'ont pas de conductibilité appréciable (diélectriques) ou ne conduisent l'électricité qu'en se décomposant (électrolytes).

Leur conductibilité croît avec la température. Les *Electrolytes* sont constitués par les composés chimiques, à fonctions acide, basique, ou saline, soit à l'état de dissolution, soit à l'état de fusion aqueuse ou ignée, c'est-à-dire à un état de fluidité qui permet aux constituants de l'électrolyte de se déplacer sous l'influence du courant.

Ceux de ces constituants qui se portent vers l'électrode positive ou anode sont dénommés éléments électro-négatifs ou *anions*, ceux qui se portent vers l'électrode négative ou cathode, éléments électropositifs ou *cations*.

On nomme *ions* indistinctement l'un ou l'autre des constituants de l'électrolyte.

Les expressions qui régissent les éléments du courant, traversant un électrolyte, sont de même forme que celles que nous avons établies pour le cas où les conducteurs de première classe sont le siège de réactions physiques, avec cette considération que les forces contre-électromotrices e, e_1, se rapportent à des travaux chimiques qui peuvent être aussi accompagnés de réactions physiques.

Toutes ces formules correspondent au courant continu. Pour le cas d'un courant alternatif, elles se vérifient, à un *facteur près*, avec E et I efficaces.

Parmi les *diélectriques* se trouvent les liquides non métalliques, à fonctions autres que les fonctions électrolytiques, tels que : eau pure, sulfure de carbone, alcool, hydrocarbure, essence de térébenthine, etc., etc., et les solides comme : oxydes métalliques, quartz, gypse, cristal, verre, soufre, ébonite, mica, etc.

ÉLÉMENTS DU COURANT

On a adopté, pour les éléments du courant, deux sortes d'unités : les *unités dérivées* des unités fondamentales du système C. G. S., qui comprend deux types d'unités : unités électro-magnétiques U. E. M. ; unités électro-statiques U. E. S.

Les *Unités pratiques* qui sont des multiples ou des sous-multiples ou des *unités dérivées.*

Les unités pratiques intéressant plus particulièrement l'électro-métallurgique, on donnera seulement les dimensions de ces unités ; en indiquant toutefois leur rapport avec les unités dérivées.

Résistance. — L'Unité pratique, l'*ohm international* vaut $10^9 \times$ U. E. M. [R] C. G. S., ou bien $\frac{1}{9 \times 10^{11}}$ U. E. S. [r] C. G. S.

C'est la résistance offerte à un courant électrique constant par une colonne de mercure, à la température de la glace fondante, d'une longueur de 106,3 centimètres et d'une section de 1 millimètre carré, ou constituant 14,4521 grammes-masse de mercure.

Résistance spécifique ρ.— C'est la résistance d'une colonne de conducteur de 1 centimètre de longueur, et de 1 centimètre-carré de section. On lui donne aussi le nom de *résistivité*. Soient : R la résistance en ohms d'un conducteur de longueur l en centimètres, de section s en centimètres-carrés, et de résistance spécifique ρ ; d'après la définition même de cette dernière grandeur on peut écrire l'identité : $R = \rho\,\frac{l}{s}$ ou $\rho = R\,\frac{s}{l}$; pour $s = 1$, $l = 1$: $R = \rho$.

Conductance C. — La conductance est l'inverse de la résistance : $C = \frac{1}{R}$; son unité est le *mho* : inverse d'ohm $\frac{1}{ohm}$.

Conductance spécifique ou conductibilité γ.— C'est la conductibilité d'un conducteur de 1 centimètre de longueur et de 1 centimètre carré de section : $\gamma = \frac{1}{\rho}$. On a aussi : $C = \gamma \frac{s}{l}$ et $\gamma = C \frac{l}{s}$; pour $s = 1$, $l = 1$: $C = \gamma$.

Conductibilité moléculaire μ. — Pour comparer les électrolytes entre eux au point de vue de la conductibilité, on a été amené, pour des considérations que nous exposons plus loin, dans le chapitre qui traite des *Lois Fondamentales de l'Electrochimie et des constantes industrielles*, à envisager une grandeur spéciale qui est la conductibilité moléculaire.

Si l'on mesure la conductance, d'une solution électrolytique, par exemple, au moyen de deux électrodes parallèles, distantes l'une de l'autre de 1 centimètre et de surfaces identiques et telles que le volume v, du liquide compris entre les deux électrodes contienne exactement une molécule-gramme de l'électrolyte considéré, le nombre obtenu est ce qu'on appelle la conductibilité moléculaire μ.

Par les conditions mêmes de la détermination de cette grandeur, la surface de chacune des électrodes c'est-à-dire la section du conducteur étudié, est représentée en centimètres carrés par le même nombre qui détermine en centimètres cubes le volume compris entre ces deux électrodes.

On peut dès lors exprimer ainsi la conductibilité moléculaire en fonction de la conductance spécifique : $\mu = \gamma s$ ou $\mu = \gamma v$.

De même on a pour l'expression de la résistivité moléculaire λ : les relations $\lambda = \frac{1}{\mu}$ ou encore $\lambda = \frac{\rho}{s} = \frac{\rho}{v}$.

Intensité. — L'unité pratique, l'*Ampère international* vaut 10^{-1} U. E. M. [I] C. G. S., ou 3×10^{9} U. E. M. [*i*] C. G. S.

L'Ampère est représenté avec une rigueur suffisante pour les besoins de la pratique, par le courant constant qui, traversant une solution d'azotate d'argent dans l'eau, dépose ce métal, à raison de 0,001118 gramme par seconde.

On donne à ce nombre le nom d'*équivalent électrochimique* de l'argent ; réciproquement on appelle *équivalent chimique d'électricité* , E*q*, la quantité d'électricité qui dépose un poids d'argent correspondant au poids atomique (107,93) exprimé en gramme.

$$Eq = \frac{107,93}{0,001118} = 96\,540 \text{ ampères-seconde.}$$

Quantité d'électricité. — L'unité pratique, le *Coulomb international*, est la quantité d'électricité transportée par un courant de 1 ampère international pendant 1 seconde.

Densités de courant. — On considère deux types de cette grandeur : la *densité de conduction* D_c ou intensité du courant qui traverse un centimètre carré de la section d'un conducteur.

La *densité d'émission* D_e ou intensité du courant par centimètre carré de la surface d'un conducteur au point de changement de milieu, et plus particulièrement de la surface des électrodes plongeant dans un électrolyte.

Force électromotrice. — L'unité pratique, le *Volt international* vaut 10^8 U. E. M. (E) C. G. S., ou $\frac{1}{3 \times 10^2}$ U. E. M. (*e*) C. G. S. . C' est la force électromotrice qui, appliquée d'une manière constante à un conducteur dont la résistance est de 1 ohm international, engendre un courant de 1 ampère.

Le volt est représenté d'une manière suffisamment exacte par le $\frac{1\,000}{4341}$ de la force électromotrice de la *pile Etalon Clark*, à la température de 15° C.

On peut aussi facilement le déterminer, par la loi de ohm, c'est-à-dire en fonction de l'ohm et de l'ampère : volt = ohm × ampère.

PUISSANCE ET TRAVAIL ÉLECTRIQUE

Puissance électrique. — L'unité pratique, le *Watt international* est égal à 10^7 unités C. G. S. de puissance, il est représenté, comme la puissance de 1 joule par seconde.

Soit un courant de force électromotrice E et d'intensité I ; puissance en watts : $W = EI$.

Dans l'industrie électrochimique, on se sert fréquemment d'une unité 1 000 fois plus grande, le le *Kilog-Watt*, et la puissance du courant en fonction de cette dernière grandeur est donnée par l'expression : $K.W = \frac{W}{1\,000} = \frac{EI}{1\,000}$.

Travail électrique. — L'unité pratique est le *Joule*, qui est égal à 10^7 unités C. G. S. de travail (l'Erg). C'est l'énergie dépensée en 1 seconde par 1 ohm international traversé par un courant de 1 ampère international :

$$1 \text{ Joule} = 10^7 \text{ ergs} = 0,10193 \text{ kilogrammètre} = 0,2387 \text{ petites calories}$$

Travaux électriques. — Dans l'industrie les travaux électriques s'expriment en fonction d'unités dont la grandeur varie avec l'importance des travaux mis en œuvre.

Energie ou Travail en kilogrammètres T_r. — Soit E la force électromotrice d'un courant, I son intensité, R la résistance d'un conducteur de première classe.

Quelle que soit la nature du système électrique considéré le travail électrique développé, ou absorbé par le système et exprimé en kilogrammètre est donné par la formule :

$$T_r = \frac{EI\theta}{g} = 0,10193\, EI\theta,$$

θ le temps étant exprimé en secondes.

Dans le cas particulier d'un conducteur de première classe on peut écrire $Tr = \frac{RI^2\theta}{g} = 0,10193\, RI^2\theta$ (expression de la loi de Joule).

Travail en chevaux-vapeur. — Pour avoir l'expression de ce travail, on divise les équations précédentes par l'*équivalent mécanique* du cheval-vapeur, qui est égal en France à 75 kilogrammètres.

$$\text{En France :} \quad H.P = \frac{EI\theta}{g \times 75} = \frac{EI\theta}{735,75} \text{ chevaux-seconde.}$$

$$\text{En Angleterre :} \quad H.P = \frac{EI\theta}{g \times 76} = \frac{EI\theta}{745,6} \text{ chevaux-seconde.}$$

Pour les grands travaux on emploie souvent une unité 3 600 fois plus grande que le cheval-seconde, c'est-à-dire le cheval-heure.

$$H.\ P.\ h. = \frac{H.P}{3\,600} \text{ chevaux-heure.}$$

Travail en grandes et petites calories. — Il suffit pour avoir l'expression de ce travail T_c et T_k de diviser le travail en kilogrammètre par les équivalents mécaniques de la chaleur $[J] = 427$ ou $[j] = 0,427$.

$$\text{Travail en petites calories :} \quad T_c = \frac{EI\theta}{g \times [j]} = EI\theta \times 0,2387$$

$$\text{Travail en grandes calories :} \quad T_k = \frac{EI\theta}{g \times [J]} = \frac{EI\theta \times 0,2387}{1\,000}.$$

Equivalence des unités des travaux électriques adoptées généralement dans l'industrie électro-métallurgique. — Ces unités sont : les chevaux-heure anglais et français, le kilogwatt-heure, 1 000 grandes calories, le kilogrammètre. Le tableau I en donne les équivalences.

TABLEAU I

Equivalence des unités de travail adoptées dans l'industrie électro-métallurgique

Chevaux-Heure Français	Chevaux-Heure Anglais	Kilogs-Watts-Heure	Grandes calories	Kilogrammètres
1	0,987	0,736	632	270 000
1,013	1	0,642	641	273 600
1,359	1,341	1	859	355 900
1,582	1,561	1,163	1 000	427 000
3,794	3,655	2,725	2 342	1 000 000

Puissance hydraulique. — Soient P la hauteur d'une chute d'eau exprimée en mètres, V le volume d'eau débite par la source, à la seconde ; la puissance hydraulique exprimée en kilogrammètres est donnée par l'expression $T_r = PV$ et en chevaux par $H . P = \frac{PV}{75}$. La puissance mécanique utile, c'est-à-dire la puissance disponible à l'arbre de la turbine étant 75 °/₀ environ de la puissance hydraulique, on aura pour la puissance utile exprimée en chevaux $H . P \text{ (utile)} = \frac{PV}{75} \times 0{,}75 = \frac{PV}{100}$.

SYSTÈMES ET CYCLES ÉLECTRIQUES

On appelle *Système Electrique* tout appareil de transformation des différents modes de l'énergie (énergies mécanique, calorifique, chimique) en énergie électrique, ou inversement, de l'énergie électrique en d'autres modes de l'énergie, ou en énergie électrique de modalité différente.

Les systèmes électriques sont généralement réversibles, ou capables de transformations dans un sens ou dans l'autre.

Ils peuvent se présenter à deux états. *Etat statique* : *Isolés*, ou *Equilibrés* lorsqu'ils sont mis en opposition avec des systèmes de même nature, *ou non*, mais d'énergie potentielle équivalente ; ils ne sont alors le siège d'aucun courant. *Etat dynamique* : lorsqu'ils remplissent leur fonction, ou l'une ou l'autre de leurs fonctions, s'ils sont reversibles ; ils sont à cet état le siège d'un courant électrique.

On donne le nom de *Cycle électrique* à tout circuit fermé et isolé, comprenant un ou plusieurs systèmes électriques à l'état statique ou dynamique.

Dans le dernier cas, l'Intensité du courant de circulation est la même à toutes les sections du cycles.

Les systèmes électriques se divisent en quatre groupes suivant la nature des réactions principales qui s'y développent.

1° Systèmes à réactions mécaniques.— Les machines dites magnéto et dynamo-électriques constituent le premier groupe ; elles forment des systèmes reversibles.

Appliquées comme transformateurs d'énergie mécanique en énergie électrique, elles prennent plus particulièrement le nom de *génératrices* ; disposées pour transformer l'énergie électrique en énergie mécanique, celui de *réceptrices*.

2° Systèmes à réactions électriques, ou appareils d'induction. — On comprend dans ce groupe les appareils de transformation d'énergie électrique d'une modalité donnée, en énergie électrique d'une autre modalité.

Ce sont les *transformateurs* proprement dit. Par exemple la bobine de Rhumkorff, le four électrique de Ferranti décrit dans la première partie.

3° Systèmes à réactions calorifiques.

a) **Conducteurs de première classe homogènes.** — Ils constituent le type le plus simple des systèmes électrique, se réduisant à un conducteur isolé (*fig.* I).

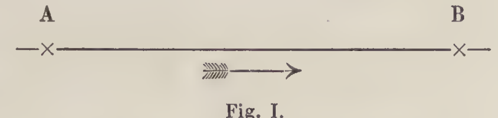


Fig. I.
Conducteur de première classe homogène.

Ce sont des transformateurs d'énergie électrique en énergie calorifique ; ils ne sont pas reversibles.

Traversés par un courant, on peut appliquer à tous les points de leur étendue la *loi de Ohm*. Soient deux points A B comprenant une résistance R en ohms, I l'intensité, en ampère, du courant qui les traverse ; la différence de potentiel E, aux points A B, exprimée en volts est donnée par l'expression de cette loi : $E = RI$.

La quantité de chaleur, T_c, dégagée par seconde, dans une partie quelconque du circuit par le passage du courant, est réglée par la *loi de Joule* :

$$T_c = KRI^2 \quad \text{ou} \quad T_c = KEI \quad \text{ou encore} \quad T_c = K\frac{E^2}{R}$$

Lorsqu'on exprime E en volts, I en ampères ; R en ohms K = 0,2387 petites-calories ou calories-gramme.

b) Conducteur de première classe à constitution hétérogène. — Ce sont des transformateurs d'énergie calorifique en énergie électrique ; on leur donne le nom de *Pile thermo-électrique*. Ils sont formés de deux éléments de nature différente, généralement de métaux, affectant la forme de tiges ou de barres soudées ensemble. Ces systèmes sont reversibles.

La *fig*. II en représente un type :

Deux métaux A et B sont soudés par l'une de leurs extrémités. A chacune des extrémités opposées on soude également deux fils de même nature, en cuivre généralement, et dont les extrémités sont libres en α β.

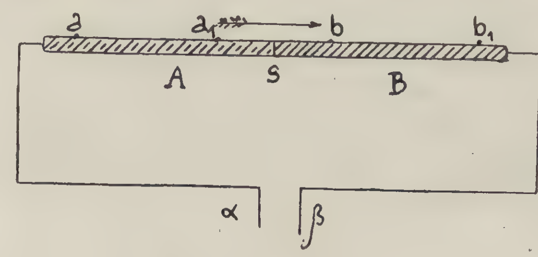


Fig. II.
Conducteur de première classe hétérogènes.
Couple thermo-électrique.

Trois cas peuvent se présenter :

1° *Le système est à l'état statique.* — Supposons les barres A et B simplement appuyées l'une contre l'autre, en S. On constate entre un point quelconque de la barre A, et un point quelconque de la barre B, une différence de potentiel, dite *force électromotrice de contact*.

Cette force électromotrice ne saurait engendrer un courant ; c'est ce qu'on observe, en réunissant les points α β par un galvanomètre très sensible ; l'appareil ne décèle en effet aucune trace de courant.

Aussi pour mesurer cette force électromotrice, qu'on nomme *apparente*, doit on opérer à circuit ouvert, par la méthode de l'électromètre, par exemple, ou du condensateur, ou par la méthode en opposition avec une force électromotrice connue.

Le tableau suivant dressé par M. Pellat donne les forces électromotrices apparentes de contact d'un métal quelconque avec l'or.

TABLEAU I

FORCES ÉLECTROMOTRICES DE CONTACT APPARENTES D'UN MÉTAL AVEC L'OR

Métaux	Force électromotrice en volts		Métaux	Force électromotrice en volts	
	Surface bien nette	Surface écrouie		Surface bien nette	Surface écrouie
Zinc	0,85	1,08	Fer	0,29	0,38
Plomb	0,70	0,77	Laiton	0,29	0,37
Etain	0,60	0,73	Cuivre	0,17	0,22
Antimoine . . .	0,44	0,49	Platine	— 0,03	0,06
Nickel	0,38	0,45	Or	— 0,04	0,07
Bismuth	0,36	0,48	Argent.	— 0,06	0,04
Acier	0,29	0,44			

2° *Le système envisagé comme pile thermo-électrique*, ou *transformateur d'énergie calorique en énergie électrique* — La soudure S est portée à une température T° qu'on maintient constante, les extrémités libres des deux barres A B sont maintenues à une température invariable *t*°.

Admettons que les fils additionnels Aα, Bβ sont de même nature que la barre A.

On observe en α β une différence de potentiel dont la valeur est fonction de la différence de température T° — *t*°. Ici on a affaire à une force électromotrice *réelle*, car si on ferme les extrémités α β par un galvanomètre, celui-ci est le siège d'un courant dont l'intensité restera constante tant que la températures T°, *t*° seront maintenues constantes elles-mêmes.

Ed. Becquerel a déterminé la force électromotrice pour T° = 100 et *t*° = 0, de couples formés par le *cuivre*, avec l'un des métaux ou éléments inscrits au tableau II.

TABLEAU II

FORCES ÉLECTROMOTRICES DES COUPLES THERMO-ÉLECTRIQUES (A 0°-100°)

Eléments ou métaux soudés au cuivre	Force électromotrice en millièmes de volt	Eléments ou métaux soudés ou cuivre	Force électromotrice en millièmes de volt
Tellure	+ 42,905	Platine en fil	— 0,097
Sulfure de cuivre fondu, maximum	+ 35,186	Platine (autre échantillon)	— 0,406
Sulfure de cuivre fondu, moyenne	+ 19,472	Charbon de cornue	— 0,152
Antimoine et cadmium (équivalents égaux)	+ 22,994	Etain ordinaire	— 0,158
Antimoine et zinc (équivalents égaux)	+ 9,687	Plomb ordinaire	— 0,201
Antimoine ordinaire	+ 1,513	Mercure	— 0,519
Fer (fil du commerce)	+ 1,020	Palladium en fil	— 0,881
Fer (autre fil)	+ 0,724	Maillechort en fil	— 1,353
Cadmium ordinaire fondu	+ 0,035	Nickel en fil	— 1,751
Argent en fil	+ 0,028	Cobalt en fil	— 2,405
Zinc ordinaire fondu	— 0,019	Bismuth ordinaire	— 4,198
Zinc (autre échantillon)	— 0,040	10 Bismuth, 1 Antimoine	— 6,655

Le courant va du cuivre au corps considéré, à travers la soudure chaude, si la force électromotrice inscrit dans le tableau est positive ; du corps ou cuivre si elle est négative.

La force électromotrice du couple formé avec deux des corps quelconques du tableau s'obtient en retranchant l'un de l'autre les deux nombres correspondant et le sens du courant dans la soudure est indiqué par le signe de la différence.

Calcul de la force électromotrice. — Les données précédentes ne correspondent rigoureusement qu'aux valeurs de T° et t°, pour lesquelles elles ont été déterminées.

Si l'on fait varier ces températures, tout en maintenant constante leur différence, la force électromotrice du couple, ne demeure pas constante, et la variation peut aller jusqu'à son *annulation*, et ensuite son *inversion*.

Pour chaque couple, il existe une température critique où s'effectue cette inversion, et que l'on nomme *température neutre*.

On peut, d'après Avenarius et Tait, représenter la force électromotrice thermo-électrique de deux métaux, f_{AB}, tout au moins entre 0° et 400° par la formule

$$f_{AB} = M[T - t]\left[T_n - \frac{T + t}{2}\right]$$

où T_n est la température neutre du couple étudié.

Pour $t = 0°$, la formule Avenarius et Tait prend la forme

$$f_{AB} = aT + bT^2$$

Mesure des hautes températures au moyen des couples thermo-électriques. — En général, la formule d'Avenarius et Tait ne s'applique pas avec une rigueur suffisante pour qu'on puisse employer les couples à la mesure des hautes températures, ou sur une échelle de températures variant, par exemple, entre 0° et 1500°.

M. Le Chatelier a cependant trouvé qu'avec les couples : Platine, Platine-Rhodié ; Platine, Palladium ; Platine, Platine-Iridié ; et pour des températures variant entre 300° et 1200°, la force électromotrice du couple était représentée par la formule $f_{AB} = a + bT$ avec assez d'exactitude, pour que T puisse être trouvée à 10° près.

On mesure f_{AB}, avec un galvanomètre à miroir Deprez-d'Arsonval, pour quelques températures connues, telles que :

	Degrés		Degrés
Ebullition de l'eau	100	Fusion de l'aluminium	625
Fusion de l'étain	228	» de l'argent	945
» du plomb	325	» du sulfate de potasse	1 015
Ebullition du mercure	358	» de l'or	1 045
Fusion du zinc	415	» du cuivre	1 054
Volatilisation du soufre	448	» du palladium	1 500
» du sélénium	665	» du platine	1 775

L'expérience a montré que f_{AB} varie de 1 milli-volt environ pour 100°; d'autre part, l'appareil de mesure est assez sensible pour dévier de 10° divisions de l'échelle par milli-volt et comme dans les limites où l'on opère (de 0 à 150 divisions) ces divisions sont proportionnelles aux forces électromotrices on peut, dans la formule d'Avenarius et Tait, les substituer aux forces électromotrices.

Soit N la déviation galvanométrique correspondant à la température T de la soudure : $N = a + bT$. Les termes a et b étant déterminés pour des températures connues comprenant la température cherchée t, la valeur de celle-ci sera donnée immédiatement en fonction de la déviation galvanométrique correspondante n, suivant l'expression $n = a + bt$.

Voici comme exemple une échelle de températures en fonction des déviations galvanométriques :

112°,5 . . .	5	210°	12	290°	19
128°	6	222°	13	305°	20
144°	7	233°	14	315°	21
157°	8	245°	15	625°	52
175°	9	257°	16	725°	64
190°	10	266°	17	945°	90
200°	11	278°	18		

Pour des mesures industrielles, et à partir de la 10° division galvanométrique (190° C.), on peut admettre que chaque division correspond à 10° C.

Effet Peltier. — Considérons une règle formée de cuivre en A, d'un corps quelconque à force électromotrice positive en B ; intercalons en α β une source d'électricité de force électromotrice telle que le courant qui traverse le cycle se dirige de A en B à travers la soudure S. On constate que la température de la soudure est inférieure à celle des points voisins ; au contraire, si le courant se dirigeait de B en A, la température de la soudure serait supérieure à celle des points voisins.

Amplifions les points voisins de la soudure (*fig.* II) ; cela veut dire que tandis que dans les parties, aa_1, bb_1, avoisinant la soudure, les quantités de chaleur dégagées au passage du courant suivent la loi de Joule, quel que soit du reste le sens du courant, au contraire le travail calorifique développé par le courant dans la portion du circuit a, b qui comprend la soudure S ne suit plus cette loi ; ce travail même change de valeur avec la direction du courant ; il y a dégagement de chaleur inférieur à celui que prévoit la loi de Joule, lorsque le courant se dirige du cuivre au métal à force électromotrice positive et supérieure lorsque la direction du courant est inverse.

En termes plus généraux, *une soudure joignant deux métaux de nature différente est refroidie par le passage d'un courant de même sens que celui qui résulterait d'une élévation de température de la soudure, le couple agissant alors comme pile thermo-électrique fermée par une résistance ; et inversement.* Ce système est donc reversible. L'effet Peltier est indépendant des surfaces en contact, et proportionnel à l'intensité du courant qui traverse la soudure.

Transport électrique de chaleur. Effet Thomson. — Sir W. Thomson a découvert que lorsque la température d'un fil métallique homogène ou hétérogène n'est pas la même en tous les points, l'échauffement produit sur les diverses parties du fil est différent suivant que le courant se dirige de la partie chaude à la partie froide, ou en sens contraire.

Il se produit comme un *Transport de chaleur*, l'effet de ce phénomène est proportionnel à l'intensité du courant.

4° Systèmes à réactions électrolytiques.

Appliqués comme transformateurs d'énergie chimique en énergie électrique, ils portent plus spécialement le non de *piles* et celui d'*appareils électrolytiques* lorsqu'ils remplissent la fonction inverse.

Parmi les systèmes de ce groupe il en est un certain nombre qui sont réversibles.

Les Fours électriques des trois dernières classes sont des transformateurs d'énergie électrique en énergie potentielle chimique, nous en avons décrit déjà un certain nombre ; ils sont caractérisés par ce fait que le milieu fluide au sein duquel se développent les réactions électrolytiques, est constitué par un *sel fondu*.

Nous ne nous occuperons ici que des systèmes électrolytiques constitués par des dissolutions.

On en compte six types principaux qui se différencient soit par leur dispositif, soit par la fonction chimique des composés dissous, soit encore par la nature des conducteurs plongés dans les dissolutions.

1er *type*. — Le système électrolytique est constitué par une cuve, vv, de forme cylindrique ou parallélipipédique (*fig.* III) contenant une dissolution saline dans laquelle plongent deux conducteurs ou électrodes formés d'un métal de même nature que l'élément électro-positif du sel en dissolution.

Les systèmes de ce genre sont appliqués à l'affinage des métaux.

2e *type*. — La dissolution est acide (*fig.* IV). Les électrodes sont constitués d'un métal de même nature.

Appliqué à l'électrolyse de l'eau, les électrodes étant en platine, ce système prend le nom de *voltamètre*.

Les accumulateurs au plomb : Plomb spongieux — dissolution d'acide sulfurique. — Peroxyde de plomb forment des systèmes de ce type.

3me *type.* — Les électrodes sont formées de métaux de nature différente, et sont plongées dans une dissolution acide (*fig.* V).

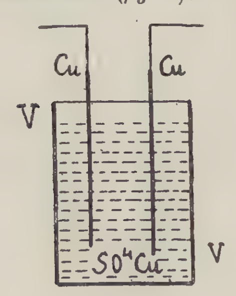


Fig. III.
Système électrolytique.
1er type.

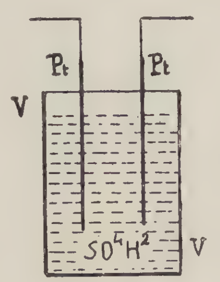


Fig. IV.
Système électrolytique.
2e type.

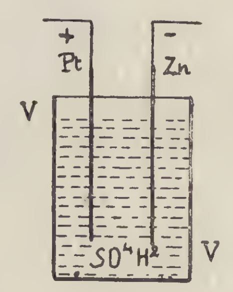


Fig. V.
Système électrolytique.
3e type.

Le couple Smée avec zinc amalgamé fait partie de ce groupe.

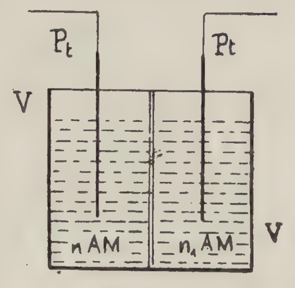


Fig. VI.
Système électrolytique.
4e type.

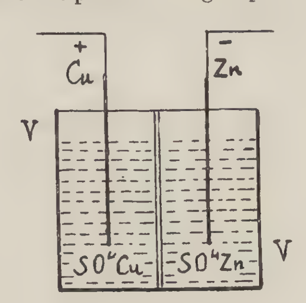


Fig. VII.
Système électrolytique.
5e type.

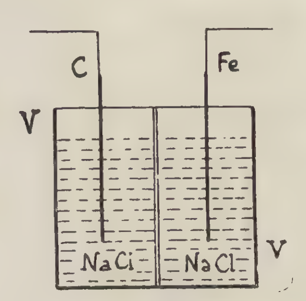


Fig. VIII.
Système électrolytique.
6e type.

4e *type.* — Le vase *vv*, est divisé en deux compartiments au moyen d'une cloison perméable, c'est-à dire permettant la diffusion entre les liquides contenus dans ces compartiments (*fig.* VI). Les électrodes sont de même nature et plongent dans des sels de même nature mais de concentration différente (pile à concentration) ou des sels de nature différente à concentration semblable ou différente.

5e *type.* — Vase à deux compartiments avec cloison centrale perméable. Deux électrodes de nature différente, plongeant chacune dans un de leurs sels, a élément électro-négatif semblable : *Cuivre-sulfate de cuivre, sulfate de zinc-zinc ;* élément Daniell (*fig.* VII).

6e *type.* — Même disposition générale que dans les deux types précédents, Deux électrodes de nature différente plongent dans des dissolutions salines de même nature de concentration semblable ou différente *charbon-chlorure de sodium, chlorure de sodium-Fer.*

Préparation du chlore et de la soude par l'électrolyse du sel marin (*fig.* VIII).

Fig. IX.
Cycle électrique simple.

Fig. X.
Cycle électrique composé.

Cycles électriques. — Les figures IX et X représentent deux cycles de type différent.

La figure 9, montre un type simple, formé par une pile P fermée par une résistance métallique R, l'intensité du courant qui traverse le cycle est mesurée par un galvanomètre G intercalé dans le circuit.

La figure X est un cycle composé, comprenant deux systèmes électrolytiques en connection au moyen de fils métalliques.

Le système P est une pile, le système VV un appareil électrolytique. Dans l'exemple représenté par figure, la force électromotrice de la pile étant supérieure à la force contre électromotrice développée

par les réactions électrolytiques de *vv*, c'est le courant de la pile qui traverse l'appareil électrolytique. Les deux systèmes en opposition sont à l'état dynamique.

Supposons au contraire que la force électromotrice de la pile soit rigoureusement égale à la force contre-électromotrice de l'appareil électrolytique, et de signe contraire. Le cycle n'est alors le siège d'aucun courant et les systèmes, en opposition et en équilibre, se présentent à l'état statique.

Electrodes normales. — On appelle *électrode normale* tout système formé d'un métal plongeant dans la dissolution d'un de ses sels.

La figure XI en représente un type imaginé par M. *Ledeboer*.

C'est un flacon à trois tubulures, complètement rempli, ainsi que le tube abducteur, d'une dissolution saline.

Si l'on prend deux électrodes normales de ce genre : cuivre-sulfate de cuivre, sulfate de zinc-zinc, et qu'on les mette en communication électrique en plongeant les extrémités des tubes abducteurs dans l'eau ou dans tout autre liquide conducteur, on constitue une pile Daniell.

Fig. XI.
Electrode normale Ledeboer.

Quand la pile ne doit pas servir, on conserve les deux flacons séparément, le tube abducteur de chacun d'eux plongeant dans la même dissolution que celle qui a servi à remplir le flacon. Les dissolutions salines sont employées de préférence à l'état saturé.

La figure XII reproduit un autre type d'élément Daniell, proposé par MM. Crova et Garbe.

Dans l'une des branches d'un tube en U, rempli d'une solution de sulfate de cuivre saturée à 0° C., et parfaitement isolé, se place un vase de forme spéciale, de verre blanc à base de potasse (très hygrométrique par conséquent), contenant une dissolution de sulfate de zinc également saturée à 0° C.

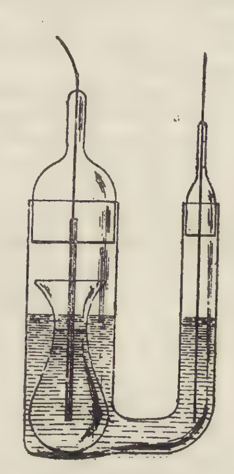


Fig. XII.
Pile Crova et Garbe.

Le niveau des deux liquides est inférieur à l'orifice du petit vase ; il n'y a donc d'autre communication possible entre les deux liquides que par la couche d'humidité condensée, sur les surfaces extérieures et intérieures du vase, qui ne sont pas en contact avec les dissolutions.

Dans les deux liquides plongent respectivement une tige de zinc amalgamé et une tige de cuivre, mastiquées dans des bouchons de verre rodés à l'émeri, qui ferment les deux branches du tube en U.

Avec cette disposition, les liquides ne peuvent se mélanger par diffusion, et l'appareil constitue une pile à grande résistance et à force électromotrice invariable.

Les piles *Ledeboer* et *Crova-Garbe* sont très constantes ; il suffit d'en déterminer une fois pour toutes la force électromotrice, par comparaison avec une force électromotrice connue, pour en former de bons *étalons secondaires*.

Electrode normale d'Ostwald. — Imaginée pour l'application d'une méthode de mesure des forces électromotrices de contact entre les solides et les liquides, cet appareil se compose d'un flacon droit dont le fond est recouvert de mercure et qui est complètement rempli d'une solution de bichlorure de mercure. Cette solution est saturée et contient, en outre, du chlorure de potassium à raison d'une molécule-gramme (74,5 gr.) par litre.

Quelques cristaux de bichlorure de mercure mis au fond du flacon assurent la saturation en bichlorure de la solution.

Celle-ci remplit non seulement le flacon mais encore, par l'intermédiaire d'un tube de verre enfoncé dans le bouchon (*fig.* XIII), un tube de caoutchouc.

Fig. XIII.
Electrode normale Ostwald.

La borne de l'électrode est constituée par un fil de platine isolé de la solution de bichlorure de mercure par un tube de verre soudé à ses deux extrémités.

Force électromotrice de contact entre un solide et un liquide ou entre deux liquides.

Force électromotrice de contact entre un solide et un liquide. — La force électromotrice de contact entre un solide et un liquide, *apparente*, c'est-à-dire prise à circuit ouvert, est une grandeur de même ordre que la force électromotrice de contact entre deux solides.

Elle a fait l'objet d'un grand nombre de recherches, dans lesquelles on a étudié plus spécialement la tension électrique entre un métal plongeant dans la solution d'un de ses sels et cette solution.

La méthode employée pour mesurer cette tension est la suivante : on relie le système constituant l'*élec-*

trode normale d'Ostwald avec le système formé par le métal plongeant dans la solution d'un de ses sels, et dont on cherche la tension.

A cet effet, on amène l'extrémité libre du tuyau en caoutchouc dans cette solution de façon que les deux liquides des deux systèmes se touchent. On a ainsi constitué une *pile à deux liquides* qui devient la source d'un courant dès qu'on ferme le circuit.

On a déterminé une fois pour toutes la différence de potentiel ε qui existe entre le mercure et le liquide de l'électrode normale $\varepsilon = 0{,}56$ volt.

Soit e, la différence de potentiel à circuit ouvert aux bornes de la pile à deux liquides mesurée directement. La différence de potentiel cherchée x se déduit de la relation $e = x - \varepsilon$ d'où $x = e + \varepsilon = e - 0{,}56$.

On néglige la différence de potentiel résultant du contact des liquides des deux systèmes qui est très faible.

C'est avec cette méthode que Neumann a déterminé les valeurs du tableau II.

Si les tensions électriques des différents sels ne sont pas identiques pour un même métal, cela tient à ce que ces sels ne sont pas complètement dissociés.

TABLEAU II

TENSION ÉLECTRIQUE ENTRE UN MÉTAL PLONGEANT DANS LA SOLUTION D'UN DE SES SELS ET CETTE SOLUTION, POUR DIFFÉRENTS MÉTAUX ET DIFFÉRENTS SELS

(Valeurs trouvées par Neumann)

Métaux	Solution à 1 molécule-gramme par litre			
	Sulfates	Chlorures	Nitrates	Acétates
Mg	+ 1,239	+ 1,231	+ 1,060	+ 1,240
Al	+ 1,040	+ 1,015	+ 0,775	—
Mn	+ 0,815	+ 0,824	+ 0,560	—
Zn	+ 0,524	+ 0,503	+ 0,473	+ 0.522
Cd	+ 0,162	+ 0,174	+ 0,122	—
Fe	+ 0,093	+ 0,087	—	—
Co	— 0,019	— 0,015	— 0,078	— 0,004
Ni	— 0,022	— 0,020	— 0,060	—
Sn	—	— 0,085	—	—
Pb	—	— 0,095	— 0,115	— 0,079
H	— 0,238	— 0,249	—	— 0,150
Bi	— 0,490	— 0,315	— 0,500	—
Sb	—	— 0'376	—	—
As	—	— 0,559	—	—
Cu	— 0,515	—	— 0,615	— 0,580
Hg	— 0,980	—	— 1,028	—
Ag	— 0,974	—	— 1,055	— 0,991
Pd	—	— 1,066	—	—
Pl	—	— 1,140	—	—
Au	—	— 1,356	—	—

Remarques. — 1° La tension électrique entre un métal et la dissolution d'un de ses sels, varie avec la concentration ; c'est ainsi qu'on a trouvé pour la force électromotrice de contact entre le zinc et des solutions de sulfate de zinc diversement concentrées les résultats suivants :

SO^4Zn, D = 1,125 à 16°,9 C., 0,238 volt (le zinc étant le pôle négatif) ; SO^4Zn saturée à 15°, 3 C., 0,43 volt : 1 H^2O + 3 SO^4Zn saturée, 0,444 volt.

2° La force électromotrice *vraie* de contact entre un solide et un liquide est la tension mesurée lorsque le système fermé par une résistance produit un courant ; sa valeur n'est pas toujours semblable à celle de la force électromotrice apparente, mais en est très approchée.

Phénomènes thermo-électriques à la surface de contact d'un métal et d'un électrolyte. — Lorsqu'on plonge deux lames de platine, inégalement chauffées dans un liquide quelconque, il se développe une force électromotrice (Walker).

On a constaté, en expérimentant différents autres métaux l'existence de forces électromotrices vraies, croissant avec la différence des températures des deux électrodes : tantôt c'est le métal chaud et tantôt le métal froid qui est à l'extérieur du pôle positif du couple thermo-électrique ainsi formé.

La nature purement thermo-électrique des courants ainsi produits a été nettement indiquée dès 1866 par Edm. Becquerel.

M. Bouty a étudié plus spécialement le phénomène, dans le cas ou deux électrodes métalliques de même nature, de mêmes dimensions et inégalement chauffées plongent dans un de leurs sels ; il a trouvé que, quand le métal n'est pas attaqué par sa dissolution, la force électromotrice, dans les limites de ces expériences, croît proportionnellement à la différence des températures.

Cette force électromotrice est en général *indépendante* de la concentration de la dissolution, pourvu que la liqueur ne soit pas trop diluée, et de la nature de l'anion.

Le tableau III résume les résultats fournis par quelques métaux, c'est-à-dire la force électromotrice, pour une différence de température de 1° C.

TABLEAU III

COEFFICIENT DE TEMPÉRATURE $\frac{d\varepsilon}{dT}$

	$\frac{d\varepsilon}{dT}$		$\frac{d\varepsilon}{dT}$
Sulfate de cuivre . . .	0,000757	Chlorure de cadmium . .	0,000677
Acétate de » . . .	0,000774	Sulfate » . .	0,000658
Chlorure de zinc. . . . (d = 1,05 à 1,5)	0,000766	Nitrate » . .	0,000097
		Chlorure de platine. . .	0,000808
Sulfate de zinc.	0,000762	Nitrate mercureux . . .	0,000154
Nitrate »	0,000763	Chlorure d'or	0,000026
Acétate »	0,000832		

Les écarts obtenus dans ce tableau, pour un même métal, sont surtout dus à une dissociation incomplète des solutions employées.

Effet Peltier. — Comme pour deux solides, les phénomènes thermo-électriques à la surface de contact d'un solide et d'un liquide sont reversibles.

Force électromotrice de contact entre deux liquides. — La tension électrique entre deux liquides de nature différente ou de même nature mais de concentration différente présentent deux valeurs distinctes, qui souvent sont de signes contraires : une force électromotrice *apparente*, ou prise à circuit ouvert ; une force électromotrice *vraie*, c'est-à-dire mesurée au moment où le système, fermé par une résistance, produit un courant.

La grandeur de cette résistance est telle que l'intensité de circulation est très faible ; on peut alors admettre que la valeur de la force électromotrice cherchée se confond avec celle de la différence de potentiel prise entre les deux liquides.

Soit E, cette différence de potentiel, e la force électromotrice *vraie* de contact, ρ la résistance comprise entre les deux points, pour lesquels E a été déterminée, et i l'intensité des courants. On a $E = e + \rho i$.

Si ρ et i sont très petits, le produit ρi peut être négligé et la différence de potentiel, E, donnée par la mesure directe représente très approximativement la force électromotrice e cherchée.

TABLEAU IV

FORCE ÉLECTROMOTRICE DE CONTACT APPARENTE ENTRE DEUX LIQUIDES

Eau acidulée par SO^4H^2 au $\frac{1}{10}$ du volume	Dissolution de SO^4Na^2 $\left(\frac{1}{10}\text{ en poids}\right)$	+ 0,146
Acide azotique ordinaire.	Dissolution de SO^4Na^2 $\left(\frac{1}{25}\text{ en poids}\right)$	+ 0,677
» »	Eeau acidulée par SO^4H^2 au $\frac{1}{10}$. . .	+ 0,544
HCl pur du commerce.	Dissolution normale de SO^4Na^2. . .	+ 0,575
Dissolution de potasse : 100 gr. KOH + 500 gr. H^2O.	Dissolution normale de SO^4Na^2. . .	— 0,052
Dissolution de potasse : 300 gr. KOH + 500 gr. H^2O.	Dissolution normale de SO^4Na^2. . .	— 0,154
Sulfate de cuivre saturé à 15° C.	Dissolution saturée de SO^4Zn . . .	+ 0,095
Mercure.	Amalgame de mercure.	+ 0,02
Pâte de sulfate d'oxydule de merccure.	Mercure	+ 0,475

FORCE ÉLECTROMOTRICE DE CONTACT VRAIE (PELLAT)

Eau acidulée au $\frac{1}{10}$.	Sulfate de soude $\frac{1}{10}$	— 0,225
Dissolution de potasse $\frac{3}{5}$.	Sulfate de soude.	— 0,536
Mercure.	Amalgame de zinc	+ 0,49

On observe entre deux liquides des réactions électro-thermiques analogues à celles qui ont été observées entre un liquide et un solide, ou entre deux solides, mais de grandeur plus faible. On n'a pu encore en faire des déterminations précises.

LOIS FONDAMENTALES DE L'ÉLECTROCHIMIE

CONSTANTES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Les lois fondamentales de l'Electrochimie régissent le *mécanisme de conduction* de l'électricité, à travers les *conducteurs de deuxième classe* (électrolytes) et les phénomènes physiques et chimiques qui s'y rattachent.

Si l'on demande à *l'expérience* la détermination des grandeurs telles que la conductibilité, les travaux calorifiques dus au passage du courant à travers les systèmes électrolytiques (Loi de Joule, effet Peltier) la quantité d'électrolyte décomposé, et, par suite, la quantité de ses constituants mise en liberté aux électrodes (Lois de Faraday), la force électromotrice et sa distribution à travers le système, à l'état statique (force électromotrice de contact) ou à l'état dynamique (règle de Thomson, terme correctif de Helmholtz, formule de Nernst), la quantité de chaleur mise en jeu dans les réactions chimiques ; c'est à *l'hypothèse* qu'on a recours pour établir la constitution des électrolytes (Théorie de Van't Hoff, d'Arrhénius) et le mécanisme de conduction de l'électricité par l'électrolyte (Lois de Kohlrausch, Ostwald, Hittdorf) ; on s'appuye sur les *lois de la dynamique* pour fixer l'équivalence des divers travaux (calorifique, chimique, électrique) qui accompagnent le phénomène électrolytique, et pour déterminer, *à priori*, la plupart des grandeurs fournies par l'expérience, ou déduites de l'hypothèse.

L'étude générale du phénomène électrolytique détermine un grand nombre de constantes qui intéressent l'ingénieur aussi bien que le physicien ; il est donc utile de les rappeler ici.

Les trois éléments principaux, qui sont comme les caractéristiques des systèmes électrolytiques, la résistance, l'intensité, la force électromotrice — nous connaissons déjà les dimensions de leur unité pratique — feront, chacun, l'objet d'un paragraphe. Après avoir déterminé leurs constantes, en tant que grandeurs prises isolément, on fixera le rapport de ces éléments entre eux, et avec les travaux électrolytiques, ainsi que leur contribution à la théorie générale de l'électrolyse.

RÉSISTANCE ET CONDUCTANCE

Conducteurs de première classe. — Le tableau V donne la grandeur de la résistance des métaux et alliages les plus usuels, ainsi que du charbon aggloméré et recuit qui constitue les électrodes dans l'industrie Electro-chimique et Electro-métallurgique, ces conducteurs étant pris avec des dimensions diverses.

La deuxième colonne exprime la résistance spécifique en *microhms*, ou millionièmes d'ohm ; les trois colonnes suivantes, la résistance en ohms pour différentes dimensions ; la dernière colonne, le coefficient de variation, avec la température, pour 1° vers 20°.

Soit r la résistance d'un conducteur à $t°$ et α son coefficient de variation pris à $t°$; sa résistance R à T° sera donnée par l'expression :

$$R = r\left[1 + \alpha(T - t)\right].$$

Dans le cas particulier où α est pris à 0° la formule précédente devient :

$$R = r[1 + \alpha T]$$

r étant la résistance du conducteur à 0°.

CONDUCTEURS DE DEUXIÈME CLASSE, OU ELECTROLYTES

CONSTITUTION DES ÉLECTROLYTES

Parmi les constantes relatives à la conductibilité des électrolytes, celles qui se rattachent à la conductibilité moléculaire μ, sont les plus intéressantes à retenir ; nous savons, du reste, que μ étant connue on peut en déduire au moyen de relations simples les autres conductances.

C'est en étudiant la constitution des électrolytes que les physiciens ont été amenés a concevoir la conductibilité moléculaire, qui traduit les variations de la conductibilité des électrolytes avec la dilution plus clairement que la conductance, ou même la conductance spécifique.

TABLEAU V

RÉSISTANCE DES MÉTAUX ET ALLIAGES ET CHARBON AGGLOMÉRÉ

Métaux et alliages	Résistance spécifique en *microhms centimètres*	Résistance *en ohm dit légal* d'une longueur de 1 mètre			Coefficient de variation de résistance pour 1° vers 20° α
		Section de 1 millimètre carré	Diamètre de 1 millimètre	Pesant 1 gramme	
Argent recuit	1,460	0,0146	0,01859	0,1523	0,00377
» écroui	1,585	0,01585	0,02019	0,1659	—
Cuivre recuit	1,584	0,01584	0,02017	0,1421	0,00388
» écroui	1,629	0,01629	0,02062	0,1449	—
Or recuit	2,088	0,02088	0,02659	0,4025	0,00365
» écroui	2,125	0,02125	0,02706	0,4094	—
Aluminium	2.906	0,02906	0,03890	0,0747	0,00390
Zinc comprimé	5,613	0,05613	0,07146	0,4012	0,00365
Platine	9,035	0,09035	0,11500	1,9340	0,00247
Fer	9,693	0,09693	0,12340	0,7551	0,00365
Nickel	12,360	0,1231	0,1573	—	0,00618
Etain comprimé	13,180	0,1318	0,1678	0,9608	0,00365
Plomb	19,140	0,1914	0,2437	2,227	0,00387
Antimoine	35,400	0,3540	0,4510	2,379	0,00389
Bismuth	130,900	1,309	0,1667	12,860	0,00357
Mercure	94,07	0,9407	1,1980	12,790	0,00073
Platine (2), Argent (2)	24,330	0,2433	0,3098	2,919	0,00031
Maillechort	20,89	0,2089	0,2660	1,825	0,00044
Or (2), Argent (2)	10,84	0,1084	0,13800	1,646	0,00065
Charbon	7 000	70,00	112,15	—	—

Ajoutons que les idées modernes sur la constitution des électrolytes dérivent directement des conceptions de Van't Hoff sur l'analogie entre les gaz et les solutions, et reposent sur la théorie d'Arrhénius.

Analogie entre les gaz et les solutions. — 1° Tout gaz peut être considéré comme dissous dans le milieu, *éther*, ce qui fait qu'entre une dissolution d'un corps quelconque et un gaz, il n'y a qu'une différence de milieu.

Les molécules du corps dissous se meuvent au sein du dissolvant, comme les molécules d'un gaz se meuvent dans l'éther qui les environne.

Van't Hoff a montré tout le parti qu'on peut tirer de ce rapprochement.

2° Un gaz exerce sur les parois du récipient qui l'enferme une certaine pression. Par analogie, un corps dissous doit exercer une certaine pression contre les parois du vase qui contient sa solution. Cette pression est appelée pression *osmotique*.

3° Les travaux de Pfeffer, Van't Hoff et Raoult ont permis d'identifier complètement la pression osmotique avec la pression des gaz : *les molécules d'un corps dissous dans un liquide développent exactement la même pression en atmosphères qu'elles développeraient, si on les gazéifiait dans le même espace.*

Il en resulte que la formule générale des gaz (1) $PV = \mathfrak{R}T$, où P est la pression en grammes par centimètre-carré de surface, V le volume en centimètres-cubes ; $\mathfrak{R} = 84\,700$ une constante, T la température absolue, *doit s'appliquer également aux solutions.*

Pour déterminer le coefficient $\mathfrak{R}$, on envisage le cas particulier d'un volume moléculaire d'oxygène, à la pression atmosphérique, et à la température 0°.

Le volume d'un poids moléculaire d'oxygène ($O^2 = 32$) exprimé en grammes est $V = 22\,350$ centimètres-cubes ; la pression d'une atmosphère, réduite en grammes est $P = 1\,033$ grammes par centimètres-carrés ($P = 76 \times 13{,}6 = 1\,033$; 76 étant la hauteur d'une colonne de mercure, exprimée en centimètres et correspondant à 1 atmosphère ; 13,6 la densité du mercure) pour 0° C. $T = 273$. On a ainsi tous les éléments pour calculer la constante $\mathfrak{R}$.

Les Electrolytes.— Plusieurs catégories de solutions ne satisfont pas à la formule générale des gaz, c'est-à-dire qu'elles présentent, par exemple, pour un volume renfermant une molécule-gramme de certaines substances, une pression osmotique P, *plus grande* que celle prévue par la relation (1).

Pour faire entrer ces solutions dans la règle générale, il faut admettre avec Van't Hoff que les substances qu'elles renferment se sont *dissociées en se dissolvant.*

L'expérience démontre en outre, qu'au fur et à mesure qu'on atteint des dilutions plus grandes, l'écart entre la pression osmotique trouvée et calculée *à priori* augmente de plus en plus, jusqu'à une

certaine dilution — ce qui veut dire que la dissociation des substances dissoutes augmente avec la dilution — à partir de laquelle, cet écart devient constant; *la dissociation de la molécule dissoute serait alors complète, ou aurait atteint un maximum.*

Degré de dissociation, δ. — La dissociation se mesure par le degré *de dissociation*; c'est pour un même volume de dissolution le rapport du nombre des molécules dissociées N, au nombre des molécules primitivement dissoutes N'; $\delta = \frac{N}{N'}$.

C'est aussi le rapport du nombre $\mathcal{N}$ des éléments *ou ions* résultant des molécules dissociées, au nombre des $\mathcal{N}'$ mêmes éléments pour le cas où les molécules dissoutes seraient complètement dissociées : $\delta = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}'}$.

Théorie d'Arrhénius. — Considérant que les solutions électrolytiques n'offrent aucun indice de conductibilité « *métallique* », et que cependant elles conduisent l'électricité, Arrhénius admet que les *ions seuls* provenant de la dissociation de la molécule de l'électrolyte dissous, sont *les véhicules de l'électricité.*

Nous savons que quand un courant traverse un électrolyte, il transporte les anions à l'anode, les cations à la cathode; les charges positives des cations sont annulées à chaque instant en arrivant à la cathode par des charges négatives et égales fournies par la source d'électricité, et les charges négatives des anions sont annulées à l'anode par des charges positives et égales provenant également de cette source.

Dans l'électrolyte, le passage du courant est donc lié à un transport de matière.

Rappelons que la conductance, $C = \frac{1}{R}$, est donnée par la loi de Ohm, en fonction de l'intensité i et de la tension e : $C = \frac{i}{e}$.

La conductance est donc proportionnelle, pour un électrolyte donné et pour une tension (ou différence de potentiel) constante, à l'intensité; ou, étant donné que $i = \frac{q}{\theta}$ (q étant la quantité d'électricité en coulomb, θ le temps en seconde) à la *quantité* d'électricité amenée par les ions à chaque électrode, et à l'*inverse du temps écoulé* pendant le passage de cette quantité.

La quantité q est elle-même proportionnelle au *nombre des ions* et à la *charge* de ceux-ci; l'inverse du temps $\frac{1}{\theta}$, à la *vitesse de translation* de ces ions.

D'après la théorie d'Arrhénius, la conductance d'un électrolyte est donc proportionnelle, pour une différence de potentiel constante :

1° Au *nombre des ions*, c'est-à-dire au nombre des *éléments* résultant de la dissociation de la substance dissoute; 2° *à la charge des ions*; 3° *à la vitesse de translation des ions.*

Nous allons voir maintenant comment varie la conductance, et par suite la conductance spécifique ou la conductiblité, ainsi que la conductibilité moléculaire, en fonction de ces facteurs.

Conductance et degré de dissociation des électrolytes. — La conductance d'une dissolution est, d'après les considérations qui précèdent, proportionnelle au nombre d'ions contenu dans l'unité de volume le centimètre cube, *les molécules non dissociées de cette solution ne participant à la conductibilité.*

Si donc, on étend la solution, la diminution de la concentration provoquera une diminution proportionnelle de la conductibilité, à condition que le nombre des ions présents dans la solution ne varie pas; or l'expérience démontre que le nombre de ces ions ne reste pas le même, lorsqu'on diminue la concentration; c'est-à-dire qu'à mesure qu'on augmente la dilution il se produit de nouveaux ions qui proviennent des molécules qui n'étaient pas encore dissociées, et cela jusqu'à une dilution limite pour laquelle la dissociation est complète ou a atteint un maximum.

Aussi une diminution de la concentration ne provoquera-t-elle pas, en général, dans les dissolutions électrolytiques prises avec une section et une longueur constantes, une diminution proportionnelle de conductance.

Ce qui est vrai pour la conductance, l'est aussi pour la conductance spécifique, ou conductance d'un cube de liquide de 1 centimètre de côté.

Que se passe-t-il au contraire pour la conductibilité moléculaire, c'est-à-dire pour la conductibilité de la solution prise entre deux électrodes parallèles, distantes de 1 centimètre, et de surfaces égales et telles qu'elles embrassent entre elles un volume v contenant une molécule d'électrolyte; une molécule-gramme par exemple.

La conductibilité moléculaire, par sa définition même sera indépendante du volume de solution occupé par la molécule; *elle ne dépendra que du degré de dissociation;* elle augmentera de valeur avec la dilution, le degré de dissociation augmentant aussi; et lorsque l'on sera arrivé à une dilution pour laquelle la dissociation de la molécule est complète ou a atteint un maximum, la conductibilité moléculaire deviendra constante quelle que soit l'augmentation du volume occupé par la molécule; à partir de ce point limite et pour des dilutions de plus en plus élevées, la conductance spécifique sera rigoureusement inversement proportionnelle au volume occupé par la molécule, c'est-à-dire à la dilution de la solution.

Ces considérations se traduisent par la *loi d'Ostwald.*

La théorie d'Arrhénius se représente par l'équation $\frac{\mu_v}{\mu_\infty} = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}'}$, où μ_v est la conductibilité molécu-

laire pour le cas où la molécule-gramme de l'électrolyte occupe un volume de la solution ν en centimètres cubes la, dissociation de cette molécule n'étant pas complète ; μ_∞ la conductibilité moléculaire limite c'est-à-dire correspondant à une dissociation complète.

On peut aussi écrire $\frac{\mu_\nu}{\mu_\infty} = \delta$ puisque $\delta = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{N}'}$. Cette dernière formule constitue la *loi d'Ostwald* :

Le degré de dissociation d'une solution est égal au rapport de la conductibilité moléculaire de cette solution à la conductibilité moléculaire qu'aurait cette solution si on la diluait suffisamment pour dissocier toutes les molécules.

La conductibilité moléculaire des solutions électrolytiques a fait l'objet de la recherche d'un certain nombre de physiciens parmi lesquels on peut citer : Bouty, Kohlrausch, Kistiaskowsky, Kramchrals, Lœb et Nernst, Ostwald, Walden.

Voici quelques principales déterminations effectuées par ces savants.

M. Bouty a déterminé, avec beaucoup de soin à la température de 0°, la résitance spécifique ρ_0, de solutions diversement diluées de chlorure de potassium. KCl, d'où l'on peut aisément déduire les autres grandeurs relatives à la résistance et à la conductance.

La plupart des physiciens se servent pour mesurer la conductibilité des électrolytes de solutions types de chlorure de potassium ; il n'était donc pas sans intérêt d'en connaître les constantes. On les trouve dans le tableau VI, qui renferme aussi (dernière colonne) les coefficients de variation avec la température.

TABLEAU VI

Résistance et conductance de chlorure de potassium dissous a 0°, d'après Bouty.

[1 Eq. gr. de KCl = 74,5 grammes.]

Nombre de molécules-grammes par litre	Volume en centimètres cubes de 1 molécule-gramme	Résistance en ohms		Conductance en mho = $\frac{1}{\text{ohm}}$		Coefficient pour 1° vers 0°
		Résistance spécifique	Résistivité moléculaire	Conductance spécifique	Conductibilité moléculaire	
N	$V = \frac{1\,000}{N}$	ρ_0	λ	γ	μ	α
3	333	5,172	0,015516	0,1933	64,37	0,0230
2	500	7,785	0,01557	0,1284	64,23	0,0259
1	1 000	15,415	0,01542	0,06484	64.84	0,0291
0,5	2 000	30,490	0,01525	0,03275	65,50	0,0302
0,2	5 000	72,230	0,01445	0,01384	69,20	0,0326
0,1	10 000	141	0,0141	0.00709	70,92	0,0327
0,01	10^5	1 325	0,01325	$0{,}754 \times 10^{-3}$	75,40	0,0333
0,001	10^6	12 697	0,01269	$0{,}788 \times 10^{-4}$	78,80	0,0333

On remarque que le coefficient de variation avec la température est beaucoup plus élevé pour les électrolytes que pour les conducteurs de première classe. On constate également qu'il varie avec la dilution, et qu'il devient constant avec les grandes dilutions.

Dans un récent ouvrage sur les lois fondamentales de l'Electrochimie, M. P. Th. Muller a donné les conductibilités moléculaires de quelques dissolutions électrolytiques à la température 18° C. On les retrouve dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Conductibilité moléculaire de quelques électrolytes a 18° d'après Muller

Volume occupé par 1 molécule-gr. en litres	KCl	NaCl	$AgAzO^3$	$\frac{1}{2}$ $BaCl^2$	$\frac{1}{2}$ $CuSO^4$	HCl	$\frac{1}{2}$ H^2SO^4	KOH	$C^2H^4O^2$	AzH^3
1	98,27	74,35	67,6	70,3	25,8	301	198	184	1,32	0,89
2	102,41	80,94	77,5	77,6	30,8	327	205	197	2,01	1,35
5	107,96	87,73	—	86,7	39,2	342	214	206	3,24	2,30
10	112,03	92,00	94,33	92,2	45	351	225	213	4,60	3,30
20	115,75	95,71	99,50	96,8	51,4	360	253	219	6,48	4,60
50	119,96	99,62	—	103,3	63,0	367	286	225	10,4	7,1
100	122,43	101,93	107,89	107,7	72,2	370	308	228	14,3	9,6
200	124,41	103,78	110,03	111,3	81,2	373	330	230	20	13,2
500	126,31	105,55	112,07	115,0	93,4	376	351	—	30,2	20,6
1 000	127,34	106,49	112,07	116,9	101,6	—	361	—	41	28
2 000	128,11	107,18	113,14	118,3	106,8	—	—	—	57	38
5 000	128,77	107,82	114,56	119,8	111,1	—	—	—	80	53
10 000	129,07	108,10	115,01	120,5	113,3	—	—	—	107	—

Le tableau VIII donne les conductibilités moléculaires prises à 25° d'après les autres physiciens, et que nous avons trouvées dans le livre de M. Hollard : *La théorie des ions et l'Electrolyse.* Les indices de μ représentent le nombre de litres qui contiennent une molécule-gramme d'électrolyte ; μ_∞ correspond à une dilution infinie.

TABLEAU VIII

Conductibilité moléculaire des électrolytes a différentes concentrations prises a 25° C. — D'après : Kohlrausch, Kistiaskowsky, Kramchrals, Lœb et Nernst, Ostwald, Walden.

Électrolytes	μ_{32}	μ_{512}	μ_{1024}	μ_∞
Anions et cations monovalents				
LiCl	103,54	114,27	115,76	116,92
NaCl	113,32	124,55	125,97	126,92
KCl	135,32	147,54	148,73	149,67
RbCl	137,13	148,39	149,88	152,75
CsCl	136,57	149,03	150,73	152,86
AzH^4Cl	135,43	145,42	146,69	149,46
NaBr	114,70	126,07	127,45	129,36
KBr	136,70	149,67	150,10	153,07
NaI	112,36	125,33	126,6	127,99
KI	136,60	138,39	149,56	152,43
NaFl	92,48	102,26	103,43	106,30
AzO^3Ag	117,46	129,58	131,07	132,02
ClO^3Na	101	111,30	111,93	115,02
BrO^3K	113,74	124,16	125,54	128,73
IO^3Na	78,87	88,34	89,72	92,59
MnO^4K	120,86	130,32	131,49	135,53
H^2PO^4Na	74,20	83,66	85,57	87,91
H^2AsO^4Na	71,86	82,28	83,55	85,90
CHO^2Na	93,33	102,27	104,23	106,73
$C^2H^3O^2Na$	78,24	88,76	91,10	93,01

Électrolytes	μ_{32}	μ_{512}	μ_{1024}	μ_∞
Anions monovalents, cations bivalents				
$\frac{1}{2}$ Cl^2Mg	107,56	123,84	126,71	133,94
$\frac{1}{2}$ $(AzO^3)^2Mg$	103,96	122,14	124,90	131,81
$\frac{1}{2}$ Cl^2Ba	117,89	132,88	136,17	143,19
$\frac{1}{1}$ $(AzO^3)^2Ba$	104,92	123,03	130,86	135,64
Anions bivalents, cations bivalents				
$\frac{1}{2}$ SO^4Na^2	101,62	122,56	125,54	130,43
$\frac{1}{2}$ SeO^4Na^2	99,39	116,82	119,59	126,28
$\frac{1}{2}$ CrO^4K^2	128,84	143,44	149,56	158,07
$\frac{1}{2}$ MnO^4Na^2	99,92	117,14	120,12	126,59

Remarques : 1° Kohlrausch a trouvé que la conductibilité moléculaire des sels formés de deux ions monovalents est représentée approximativement par la relation $\mu = \mu_\infty - Am^{1/3}$, où μ_∞ est la conductibilité moléculaire pour une dilution infinie, A un nombre sensiblement constant pour tous les ions (A = 213), si on exprime la conductibilité en $\frac{cm}{ohm}$, et où *m* représente le nombre de molécules-grammes, par litre de la dissolution.

2° Pour rendre les nombres comparables, les électrolytes, composés d'anions ou de cations bivalents, sont pris avec une seule valence, c'est-à-dire que leur conductibilité correspond à $\frac{1}{2}$ molécule-gramme.

3° Dans le paragraphe qui traite des constantes relatives à la quantité d'électricité on trouvera la méthode de détermination de la valence d'un ion dans un électrolyte dont la molécule chimique est connue.

Conductibilité et charge des ions. Loi de Faraday. — D'après la théorie d'Arrhénius, lorsqu'un ion se sépare de l'électrolyte pour se précipiter sur une électrode, il s'y neutralise électriquement en recevant de cette électrode une charge égale et contraire à celle qu'il possédait.

Il suffit donc de mesurer la quantité d'électricité nécessaire à la libération de chaque ion-gramme pour connaître, au signe près, la charge de cet ion-gramme.

Faraday, en 1833, calcula les relations qui existent entre les masses d'ions libérées par le courant et la grandeur de la quantité d'électricité correspondant à ce courant. Ces relations sont définies par la loi qui porte son nom.

La quantité d'électricité nécessaire à la libération d'un radical quelconque est égale pour chaque molécule-gramme de ce radical à 96 540 coulombs par valence de ce radical.

Réciproquement on peut dire que, *la dissolution d'une électrode produit, par chaque molécule-gramme dissoute,* 96 540 *coulombs par valence de cette molécule-gramme.*

La détermination des constantes industrielles relatives aux quantités d'électricité mises en œuvre est basée sur cette loi.

Conductibilité des électrolytes et vitesse des ions. — Théorie de Hittdorf. Loi de Kohrausch.

Lorsqu'on électrolyse une dissolution de sulfate de potasse, par exemple, on trouve qu'après une durée quelconque de l'électrolyse la liqueur s'est également appauvrie aux deux électrodes. C'est ce qu'on appelle une *électrolyse normale.*

Pour un grand nombre de sels, la concentration de l'électrolyte devient différente à la cathode et à l'anode, aussitôt après le passage du courant. L'électrolyse est alors *dite anormale.*

Ainsi, lorsqu'on électrolyse une solution de sulfate de cuivre, on constate que la perte de concentration est 0,666 à la cathode et de 0,333 à l'anode.

Si l'on désigne, d'une façon générale, par n la fraction d'équivalent perdue à la cathode, l'autre fraction perdue à l'anode sera représentée par $(1 - n)$.

Les nombres n et $1 - n$ ont été désignés par Hittdorf sous le nom de *facteurs de transport,* d'autre part si l'on désigne par V_a et par V_c les vitesses respectives des anions et des cations, on a la relation :

$$\frac{V_a}{V_c} = \frac{n}{1 - n}.$$

D'après Hittdorf ce rapport est indépendant de l'intensité du courant ; par contre les valeurs absolues des vitesses de transport des ions sont directement proportionnelles à cette intensité.

Les vitesses varient également avec la température, ainsi qu'avec la concentration de l'électrolyte.

Kohlrausch a établi un rapport simple entre les facteurs de transport et les conductibilités moléculaires ; il a démontré que la conductibilité moléculaire *se compose de deux valeurs additives se rapportant l'une à l'anion, l'autre à la cation,* et qu'elle peut se calculer par la relation $\mu = \frac{K}{\Delta}\,\delta\,(V_a + V_c)$, ou K est une constante, Δ la tension exclusivement employé au transport des ions, et ne se rapportant par conséquent qu'au seul travail calorifique résultant de ce transport, δ le *degré de dissociation* de l'électrolyte, V_a et V_c les vitesses relatives de transport de l'anion et de la cation.

Pour des dilutions suffisamment grandes $\delta = 1$ et l'égalité précédente devient

$$\mu_\infty = \frac{K}{\Delta}(V_a + V_c).$$

Le tableau IX donne la vitesse relative de transport des ions pour des dilutions infinies.

On peut avec ces nombres calculer *à priori* la conductibilité moléculaire μ_∞, de n'importe quel électrolyte, renfermant comme ions, les éléments compris dans ce tableau.

TABLEAU IX

VITESSE DE TRANSPORT DES IONS, A 25°, POUR DES DILUTIONS INFINIES

Ions	Vitesses relatives	Vitesses absolues en $\frac{cm}{sec}$ par $\frac{volt}{cm}$	Ions	Vitesses relatives	Vitesses absolues en $\frac{cm}{sec}$ par $\frac{volt}{cm}$
H	345,5	0,00357			
Li	42,3	0,00044	$\frac{1}{2}SO^4$	78,1	0,00081
Na	52,3	0,00054			
K	75,05	0,00078	$\frac{1}{2}CrO^3$	83,02	0,00086
Cs	78,2	0,00081			
Ag	62,8	0,00065			
Tl	73,9	0,00076	$\frac{1}{2}S^2O^8$	81,6	0,00084
HO	177,5	0,00184			
Fl	54	0,00056	$\frac{1}{2}Cl^6Pt$	69,3	0,00072
Cl	74,6	0,00077			
Br	77,6	0,00080			
I	76,5	0,00079	$\frac{1}{2}C^2O^4$	75,6	0,00078
AzH^4	74,8	0,00077			
ClO^3	62,5	0,00065	»	—	—
BrO^3	53,7	0,00056			
IO^3	40,3	0,00042	$\frac{1}{3}$ Fe $(CAz)^6$	95,1	0,00099
IO^4	54,5	0,00056			
MnO^4	60,5	0,00063			
H^2PO^2	44,4	0,00046	$\frac{1}{3}$ Co $(CAz)^6$	94,4	0,00098
H^2PO^4	35,6	0,00037			
H^2AsO^4	33,7	0,00035			
HCO^2	54,4	0,00056	$\frac{1}{3}$ Cr $(CAz)^6$	104,3	0,00108
$H^2C^2O^2$	40,7	0,00042			
»	—	—	»	—	—
$\frac{1}{2}SO^3$	69,7	0,00072	$\frac{1}{4}$ Fe $(CAz)^6$	96	0,00099

Résistance spécifique de quelques solutions électrolytiques employées dans l'industrie. – Le tableau X renferme quelques constantes relative à cette quantiié ; le tableau XI se rapporte à l'eau acidulée par l'acide sulfurique.

TABLEAU X

Solution aqueuse a 18° C (ohm-cm) Kohlrausch

(La richesse de la solution est indiquée en pour 100 du poids total)

Richesse de la solution en pour 100	Densité en gramme masse par centimètre cube	Résistance spécifique en ohms-centimètres	Richesse de la solution en pour 100	Densité en gramme masse par centimètre cube	Résistance spécifique en ohms-centimètres
Potasse caustique			*Chlorure de sodium*		
4,2	1,04	6,90	5	1,03	15,00
8,4	1,08	3,69	10	1,07	7,66
16,8	1,16	2,21	15	1,11	6,15
25,2	1,24	1,86	20	1,15	5,16
29,4	1,29	1,85	25	1,19	4,70
33,6	1,33	1,88	26,4	1,20	4,68
42	1,43	2,24	*Sulfate de zinc*		
Soude caustique			5	1,05	52,1
2,5	1,03	9,25	10	1,11	31,1
5	1,06	5,12	15	1,17	24,1
10	1,11	3,22	20	1,23	21,5
15	1,17	2,90	25	1,30	20,9
20	1,23	3,08	30	1,38	22,6
25	1,28	3,71			
30	1,34	4,99	*Sulfate de cuivre*		
35	1,39	6,70			
40	1,44	8,70	2,5	1,02	92,3
42	1,46	9,44	5	1,05	53,3
			10,5	1,11	31,4
			15	1,17	23,9
			17,5	1,20	21,9

TABLEAU XI

Eau acidulée sulfurique. — Résistance spécifique en ohms-cm, a 17° C. (C. Roux, 1889)

Volume d'eau mélangé à 1 volume d'acide	Degrés Baumé	Densité	Massse volumétrique d'acide en grammes par litre	Quantité °/₀ en poids d'acide normal	Résistance spécifique en ohms-cm	Force électromotrice d'un accumulateur Planté en volts
4	26,2	1,222	387	31,68	0,825	2,105
4,5	24	1,200	251	29,24	0,853	2,085
5	22,3	1,183	321	27,1	0,882	2,065
5,5	20,7	1,169	296	25,24	0,911	1,050
5	19,7	1,158	273,8	23,63	0,940	2,035
6,5	18,7	1,149	255,4	22,22	0,970	2,022
7	17,8	1,141	239,3	20,97	1,010	2,01
7,5	17	1,134	225,1	19,85	1,040	2,000
8	16,2	1,127	212,5	18,85	1,072	1,992
8,5	15,3	1,120	201	17,94	1,095	»
9	14,7	1,113	190,5	17,21	1,125	»

Remarque : La résistance des liquides diminue rapidement avec la température. Le coefficient de température varie entre 0,005 et 0,020 suivant le liquide.

Conductibilité des Electrolytes fondus. — Bouty et L. Poincaré, et plus tard L. Poincaré ont obtenu des mesures précises de la conductibilité des sels fondus, et l'auteur de ce présent mémoire a déterminé la conductibilité d'un mélange de chlorure de sodium et de cryolithe à l'état de fusion ignée.

Les principaux résultats de ces expériences sont réunis dans le tableau XII comprenant pour quelques électrolytes fondus la résistance spécifique ρ, la température correspondante, et le coefficient de variation de la résistance avec la température.

TABLEAU XII

RÉSISTANCE SPÉCIFIQUE DE QUELQUES ÉLECTROLYTES FONDUS

Sels	Température en C.	Résistance spécifiques ρ en ohms	Coefficient de variation avec la température
Azotate de potasse	350	0,724	0,005
» de soude	350	1,302	0,005
» d'argent	350	1,220	0,00272
» d'ammonium	200	0,400	0,0073
Chlorure de potassium	750	1,788	0,0068
» de sodium	750	3,40	0,0060
» de calcium	750	1,16	0,0046
Chlorure de plomb	508	1,56	$0{,}0003\,t + 0{,}0000007\,t^2$
Bromure de potassium	750	1,40	0,0045
» de sodium	750	2,85	0,0045
Iodure de potassium	650	1,16	0,004
» de sodium	650	2,30	0,004
Chlorate de potasse	355	0,454	—
» de soude	265	0,653	—
Chlorure de sodium 75 / Cryolithe 25	870	3,10	0,00334

Remarque : Comme pour les sels dissous, la résistivité décroît et par conséquent la conductibilité croît quand la température s'élève.

Propriétés additives des électrolytes. Chaleur d'ionisation.— Nous avons vu plus haut que, suivant Kohlrausch, la conductibilité moléculaire d'un électrolyte complètement dissocié se compose de deux *valeurs additives*, se rapportant l'une à l'anion, l'autre à la cation.

Si l'on considère les autres propriétés de solutions électrolytiques très étendues, on constate qu'elles suivent la même règle que la conductibité moléculaires, c'est-à-dire qu'elles sont aussi additives.

TABLEAU XIII

CHALEURS D'IONISATION (en grandes calories)

Anions	Pour une molécule-gramme	Pour une valence	Cations	Pour une molécule-gramme	Pour une valence
HCO^3	+ 163,3	+ 163,3	Lt	+ 62,9	+ 62,9
HPO^4	+ 305,3	+ 152,6	Rb	+ 62,6	+ 62,6
HPO^2	+ 144,2	+ 144,2	K	+ 62,0	+ 62,0
S^2O^6	+ 278,8	+ 139,4	Sr	+ 119,8	+ 69.9
S^4O^6	+ 261,3	+ 130,6	Na	+ 57,4	+ 57,4
HPO^3	+ 230	+ 115	Ca	+ 109,5	+ 54,7
SO^4	+ 214,5	+ 107,2	Mg	+ 109	+ 54,5
PO^4	+ 297,9	+ 99,3	Al	+ 120,3	+ 40,1
CO^3	+ 161,2	+ 80,6	(AzH^4)	+ 32,8	+ 32,8
SO^3	+ 151,3	+ 75,6	Mn	+ 50,2	+ 25,1
SeO^3	+ 145,1	+ 72,5	Zn	+ 35,1	+ 17,5
AsO^4	+ 215,2	+ 71,7	Fe (ferreux)	+ 22,2	+ 11,1
S^2O^3	+ 138,9	+ 69,4	Cd	+ 18,4	+ 9,2
SeO^3	+ 119,8	+ 59,9	Co	+ 17,0	+ 8,5
IO^3	+ 55,9	+ 55,9	Ni	+ 16	+ 8,0
OH	+ 54,5	+ 54,5	Fe (ferrique)	+ 9,3	+ 4,6
TeO^4	+ 98,5	+ 49,2	Sn (stanneux)	+ 3,3	+ 1,6
AzO^3	+ 49	+ 49	Pb	— 0,50	— 0,25
IO^4	+ 46,6	+ 46,6	H	— 0,45	— 0,45
Cl	+ 39,2	+ 39,2	Cu (cuivrique)	— 15,8	— 7,9
TeO^3	+ 77,2	+ 38,6	Hg (mercureux)	— 19,8	— 9,9
Br	+ 28,2	+ 28,2	Az	— 25,3	— 25,3
AzO^2	+ 27	+ 27,0			
ClO	+ 26,1	+ 26,1			
ClO^3	+ 23,4	+ 23,4			
I	+ 13,1	+ 13,1			
BrO^3	+ 11,2	+ 11,2			
HS	+ 1,2	+ 1,2			
S	— 12,7	— 6,3			
Te	— 34,9	— 17,4			
Se	— 35,6	— 17,8			
ClO^4	— 38,7	— 38,7			

Remarques. — 1° Les chaleurs d'ionisation des anions et des cations, des colonnes relatives à une valence, ont été classés par ordre décroissant.

2° Chaque élément peut précipiter tous les éléments qui les suivent, et être précipités par tous les éléments qui le précèdent.

Cette loi se vérifie pour : *la couleur* ; le *pouvoir rotatoire* ; la *vitesse de réaction* : décomposition de l'acétate de méthyle, inversion du sucre ; *la neutralisation des bases et des acides* : chaleur de neutralisation, augmentation de volume.

La chaleur de formation des électrolytes, complètement dissociés, suit également cette loi ; c'est-à-dire qu'elle est égale à la somme des *chaleurs d'ionisation*, de l'anion et de la cation de l'électrolyse considéré.

On appelle chaleur d'ionisation la quantité de chaleur que les éléments absorbent pour passer de l'état moléculaire à l'état d'ions.

Ostwald a calculé cette grandeur, pour un grand nombre d'anions et de cation (tableau XI).

Si l'on additionne les chaleurs d'ionisation d'un anion et d'un cation quelconque du tableau on constate que la somme trouvée représente exactement la chaleur de formation du composé constituant l'électrolyte, donnée par les tables de la thermochimie, avec cette condition toutefois que l'électrolyse soit complètement dissocié dans les solutions étendues.

S'il ne peut être dissocié que partiellement la règle ne se vérifie pas rigoureusement, et les écarts entre les chaleurs de combinaison trouvées et calculées seront d'autant plus grand, que le degré de dissociation que peut atteindre l'électrolyte sera plus faible.

Le tableau XII renferme les chaleurs de formation de quelques électrolytes pour lesquels la règle générale se trouve vérifiée.

TABLEAU XIV

Chaleurs de formation en calories (1 *valence, état dissous*)

Electrolytes	Chaleurs de formation	
	Trouvées	Calculées
KCl	101,2	101,2
KBr	90,4	90,2
KI	75	75,1
$\frac{1}{2}$ KS	56,8	55,7
NaCl	96,6	96,6
$\frac{1}{2}$ $CaCl^2$	95,5	93,7
$\frac{1}{2}$ $SrCl^2$	97,9	99,1
$\frac{1}{2}$ $MgCl^2$	93,6	93,7
$\frac{1}{6}$ Al^2Cl^6	79,35	79,3
$\frac{1}{2}$ $FeCl^2$	50,1	50,2
$\frac{1}{2}$ $CdCl^2$	48,2	48,4
$\frac{1}{2}$ $NiCl^2$	47,5	47,2
$\frac{1}{2}$ $CuCl^2$	31,2	31,3

(*A suivre*).

MÉTHODE DE DOSAGE DU VANADIUM ET SON APPLICATION AUX PRODUITS MÉTALLURGIQUES

Par **M. Em. Campagne.**

A l'occasion d'une étude sur les propriétés spéciales des aciers au vanadium, nous avons eu l'occasion d'élaborer une méthode à la fois rapide et exacte pour le dosage du vanadium dans ces métaux. Cette méthode a été étendue par la suite aux autres produits métallurgiques : ferro, cupro et alumino-vanadiums. Nous présentons ici l'exposé des méthodes auxquelles nous nous sommes arrêtés dans chaque cas particulier. Dans le but d'être plus complet, nous faisons précéder cet exposé d'un examen comparatif des principales méthodes proposées jusqu'à ce jour pour le dosage du vanadium.

Méthodes gravimétriques

La méthode généralement employée consiste à précipiter le vanadium sous forme de métavanadate, sel insoluble dans les solutions saturées de chlorure d'ammonium. Cette précipitation a été l'objet d'une étude approfondie qui a permis de déterminer exactement les conditions dans lesquelles elle est quantitative ; la solution doit posséder une légère réaction ammoniacale et être complètement saturée en sel ammoniac. Gooch et Giebert (1) conseillent de la concentrer au bain-marie jusqu'à ce qu'une partie du sel cristallise par refroidissement. Au bout de 24 heures de repos, on recueille le précipité blanc jaunâtre de métavanadate sur un filtre, on le lave avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, puis à l'alcool et le calcine au contact de l'air ; on obtient de l'anhydride vanadique que l'on pèse,

$$V^2O^5 \times 0{,}56141 = V.$$

En présence de sels de potassium, le précipité de métavanadate en entraîne fréquemment une certaine proportion ; de plus, le lavage du précipité est difficile en raison du peu de solubilité des sels alcalins en présence desquels a lieu la précipitation dans les solutions saturées de sel ammoniac et dans l'alcool concentré.

On peut opérer la précipitation du vanadium sous forme des vanadates de plomb, de baryum, de mercure, de manganèse, d'uranium, d'argent. La précipitation par le nitrate mercureux dans une solution légèrement acidulée par l'acide azotique et en présence d'oxyde de mercure en excès fournit un bon mode de séparation en présence de sels potassiques ; mais les chromates et les phosphates précipitent dans les mêmes conditions ce qui restreint beaucoup l'application de la méthode. Norblad (2) recommande la précipitation des sels vanadeux (obtenus par réduction des vanadates au moyen de l'acide sulfureux) par l'hydrogène sulfuré ; le précipité de V^2S^4 est grillé à l'air pour le transformer en V^2O^5.

De toutes ces méthodes, la précipitation à l'état de métavanadate est de beaucoup la plus commode et la plus employée. Elle peut être appliquée au dosage du vanadium dans ses alliages, mais il est nécessaire d'amener celui-ci à l'état de vanadate alcalin, et d'éliminer totalement le fer, l'alumine, la silice, etc., ce qui rend la méthode longue et pénible et, par suite, peu avantageuse dans le cas qui nous occupe.

Méthodes volumétriques

Les méthodes volumétriques sont basées sur la réduction de l'anhydride V^2O^5 en un oxyde inférieur et la réoxydation par une liqueur de permanganate. Les agents réducteurs employés sont l'hydrogène naissant (Zn et H^2SO^4) l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré. L'hydrogène naissant réduit l'acide vanadique à l'état de sel hypovanadeux bleu lavande s'oxydant rapidement au contact de l'air ; en raison de cette instabilité de l'oxyde V^2O^3, il est très difficile d'obtenir des résultats constants par titrage au moyen du permanganate. On peut, soit laisser l'oxyde V^2O^3 se transformer en oxyde V^2O^4 par oxydation à l'air, soit réaliser cette oxydation d'une manière plus certaine par l'action du sulfate d'argent (3). Il est aussi exact et plus simple d'opérer la réduction du vanadate additionné d'un excès d'acide sulfurique, par une solution d'acide sulfureux suivant la méthode de Gerland (4) ; on chasse l'excès de réducteur par une ébullition prolongée et titre la liqueur encore chaude par le permanganate, l'hydrogène sulfuré est moins avantageux en raison du soufre finement divisé et difficile à éliminer qui se forme pendant la réduction.

O. Lindemann (5) propose d'effectuer la réduction du vanadate par le sulfate ferreux et de reconnaître la fin de la réaction par l'action du sel ferreux en excès sur le ferricyanure.

$$V^2O^5 + 2\ FeSO^4 + H^2SO^4 = V^2O^4 + Fe^2\ (SO^4)^3 + H^2O$$

La réaction finale est très incertaine. Le sel vanadeux formé réduit lentement le ferricyanure en donnant du ferrocyanure ; ce dernier fournit avec le sel ferrique au bout de quelques instants

(1) Gooch et Giebert. — *Z. anorg. Ch.*, **1902**, XXXII, 174. — (2) Norblad. — *B. soc. chim.*, **1875**, XXII, 64.— (3) Gooch et Giebert.— *Chem. news*, **1903**, LXXXVII, 265 5/6.— (4) Gerland.— *B.*, **1877**, X, 1515. — (5) Z. *anal. Ch.*, **1879**, XVIII, 99.

une coloration bleue, alors même que la quantité de sulfate ferreux est insuffisante pour produire la réduction totale.

Bunsen et Mohr (1) ont proposé d'utiliser l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur V^2O^5 ; il y a formation de dichlorure de vanadyle et mise en liberté de chlore

$$V^2O^5 + 6\,HCl = 2\,VOCl^2 + 3\,H^2O + 2\,Cl.$$

On recueille le chlore dans une solution d'iodure de potassium et titre l'iode mis en liberté au moyen d'hyposulfite de soude.

De très nombreux auteurs ont soigneusement étudié cette méthode : Gzudnovicz, *Ann. Phys.*, CXX, 17 ; Gibbs, *Proc. americ. Acad.*, X, 250 ; Milch, *Inaug. dissert.*, Berlin, **1897** ; Rosenheim, *Z. anorg. Ch.*, **1891**, 1, 313 et plus récemment encore A. Gooch, et B. Stookey, *Chem. News*, **1903**, 87, 133. Il est établi qu'une seule distillation en présence d'acide chlorhydrique même concentré et en grand excès est insuffisante pour opérer la réduction totale de l'anhydride V^2O^5 ; il faut opérer plusieurs distillations successives, ce qui entraîne forcément des pertes mécaniques de chlore.

Holversheit (2) opère la réduction de l'acide vanadique par l'acide bromhydrique naissant ; le vanadate à réduire est distillé en présence de bromure de potassium et d'acide chlorhydrique. Le brome mis en liberté est recueilli et dosé par l'iode qu'il déplace dans une solution d'iodure exactement comme dans la méthode précédente. La réduction est facile et les résultats obtenus très exacts ; cette dernière méthode est de beaucoup préférable à toutes les autres. Son application est assez restreinte, car l'acide bromhydrique réduit également les sels de fer et de chrome, lesquels accompagnent fréquemment ceux de vanadium.

Nous citerons encore la méthode de précipitation électrolytique proposée par Truchot (3), laquelle ne nous paraît pas présenter de biens sérieux avantages sur les précédentes.

Nous avons obtenu d'excellents résultats en opérant comme il suit : le vanadate à réduire est évaporé au bain-marie bouillant ou même au bain de sable en présence d'un très grand excès d'acide chlorhydrique pur et concentré ($d = 1{,}17$) on amène à très faible volume, puis on ajoute une nouvelle quantité du même acide. Au bout de trois évaporations successives avec 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré on peut être assuré de la réduction totale du vanadate ; il est à recommander de n'opérer que sur une petite quantité de substance de façon à avoir au maximum 0,1 gr. de vanadium métallique. Après la troisième évaporation le résidu est additionné de 5 centimètres cubes environ d'acide sulfurique pur et concentré ; on chauffe au bain de sable jusqu'à l'apparition de fumées blanches de façon à éliminer totalement l'acide chlorhydrique. On laisse refroidir, reprend par l'eau pour amener à 300 centimètres cubes environ, chauffe vers 60° et titre par le permanganate à cette température. La comparaison des résultats obtenus par ce mode de réduction et au moyen de l'acide sulfureux montre que dans ces conditions la réduction est complète et les résultats obtenus très exacts.

Nous avons opéré avec une liqueur de vanadate de soude préparée en partant d'un poids connu d'anhydride vanadique. Celui-ci était obtenu en calcinant avec précaution du métavanadate d'ammonium pur précipité par l'alcool. On opère de façon à avoir environ 2 grammes de l'acide V^2O^5 par litre de liqueur ; l'anhydride vanadique est repris dans le creuset de platine lui-même par du carbonate de soude additionné d'un peu d'azotate ou mieux encore par le bisulfate de potasse. Connaissant le titre de la liqueur en acide V^2O^5, il est facile de calculer le titre en vanadium.

La liqueur de permanganate doit renfermer environ 1 gramme de permanganate de potassium cristallisé pur par litre. On la prépare avec les précautions d'usage ; pour établir son titre, on prélève 25 centimètres cubes de la solution précédente de vanadium, ajoute 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et évapore à très faible volume. Le résidu est repris par 50 centimètres cubes d'acide et évaporé à nouveau. Après trois évaporations semblables, on peut être assuré de la réduction totale du vanadate. Finalement, on reprend par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique, ajoute 5 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et chauffe jusqu'à apparition de fumées blanches. On laisse refroidir, reprend par 300 centimètres cubes environ d'eau distillée, chauffe jusqu'à 60°, puis titre à cette température par le permanganate ; en opérant ainsi, le permanganate est très rapidement absorbé et la réaction finale excessivement nette.

Les réactions sont les suivantes :

$$V^2O^5 + 6\,HCl = V^2O^2Cl^4 + 3\,H^2O + Cl^2$$

$$V^2O^2Cl^4 + 2\,H^2SO^4 = V^2O^2\,(SO^4)^2 + 4\,HCl$$

$$5\,V^2O^2\,(SO^4)^2 + 2\,KMnO^4 + 8\,H^2SO^4 = 5\,(SO^4)^3\,(VO)^2 + K^2SO^4 + 2\,MnSO^4 + 8\,H^2O.$$

1 centimètre cube de $KMnO^4$ N/50 correspond à 0,00512 de V. On peut calculer le titre pour vanadium d'une liqueur de $KMnO^4$ connaissant son titre pour fer ; il suffit de multiplier ce dernier par 0,9143.

(1) Bunsen et Mohr. — *Liebigs Annalen Ch.*, XCVI, 265.
(2) Holversheit. — *Inaug. dissert.*, Berlin, 1890.
(3) Truchot. — *Rev. gén. de ch.*, **1902**, IV, 474 et *An. chim. analytique*, **1902**, VII, 165.

La méthode de réduction par l'acide chlorhydrique présente l'avantage de permettre le dosage du vanadium en présence du fer et même, dans certaines conditions, du chrome. Cet avantage est particulièrement sensible dans le cas de l'analyse des produits métallurgiques [1].

Dosage du vanadium dans les aciers

La méthode actuellement employée est celle de Blair [2]; le métal est attaqué par l'acide azotique, les azotates transformés en oxydes par calcination modérée, et ceux-ci fondus avec un mélange de carbonate et d'azotate de soude. On reprend la masse par l'eau, sépare l'alumine en rendant la liqueur légèrement alcaline par le carbonate de soude (celle-ci entraîne toujours du vanadium ; voir à ce sujet Bettendorf, *Pogg. Ann.*, **1877**, CLX, 126-131). Dans la liqueur, on précipite le vanadium, le chrome, le tungstène sous forme de leur sel de mercure ; celui-ci est recueilli sur filtre, puis décomposé par l'action de la chaleur. Dans le résidu, on transforme l'anhydride vanadique en vanadate par une nouvelle fusion avec un carbonate alcalin. Finalement on précipite le vanadium seul sous forme de métavanadate d'ammonium qui, calciné, donne l'anhydride V^2O^5 pur. Cette rapide description permet de se faire une idée de la longueur de la méthode, et des nombreuses causes d'erreurs qu'elle entraîne, erreurs d'autant plus importantes que la quantité de métal rare est plus faible.

Arnold [3] attaque 5 grammes d'acier finement pulvérisé par 25 à 30 grammes de peroxyde de sodium dans un creuset de nickel, sur le produit de l'attaque il dose tous les éléments constitutifs des aciers même le nickel, bien que l'attaque du creuset pendant la fusion introduise des quantités non négligeables de ce métal ; le vanadium est dosé suivant les indications de Blair. Le mode d'attaque est, à notre avis, peu avantageux : si l'acier est finement divisé, l'attaque est très vive et donne lieu à des pertes par projections et boursouflements ; si l'acier est en limaille un peu grosse, elle est incomplète. Au total, la méthode ainsi modifiée ne présente aucun avantage sur celle de Blair.

Tout récemment, M. Nicolardot [4] a proposé d'attaquer le métal par l'acide chlorhydrique très dilué, à l'abri de l'air. Le vanadium serait insoluble dans pareilles conditions et resterait comme résidu, on le pèserait comme oxyde V^2O^5 après élimination du graphite et de la silice et oxydation au contact de l'air au rouge sombre. Les causes d'erreurs très graves inhérentes à une pareille méthode sont faciles à prévoir : on n'est jamais assuré de peser un résidu uniquement constitué par de l'anhydride vanadique. D'ailleurs, quelques essais faits en nous conformant scrupuleusement aux indications de l'auteur, nous ont montré que la solution chlorhydrique se colore toujours par suite de la présence de chlorures de vanadium ; la proportion de vanadium ainsi dissoute et échappant au dosage atteint en moyenne 25 % de la quantité totale de vanadium présente.

Après cet exposé rapide des méthodes antérieurement proposées [5] nous décrirons, avec tous les détails nécessaires à sa reproduction, la méthode que nous employons avec succès depuis plusieurs mois.

Principe de la méthode. — Attaquer le métal par l'acide azotique, transformer les azotates obtenus en oxydes Fe^2O^3, V^2O^5 par calcination à température modérée. Le mélange d'oxydes est redissous par l'acide chlorhydrique concentré ; on obtient des chlorures $FeCl^3$ et $VOCl^3$, ce dernier se décompose par ébullition de la liqueur avec dégagement de chlore en laissant un oxychlorure $VOCl^2$ [6]. La liqueur obtenue est extraite par l'éther suivant la méthode de Rothe [7] ; on élimine ainsi la majeure partie du fer. La liqueur aqueuse renferme tout le vanadium, on la soumet à une ébullition prolongée en présence d'acide chlorhydrique concentré, puis transforme en sulfates les chlorures qu'elle renferme ; le fer passe à l'état de sulfate ferrique, le vanadium à l'état de sulfate de divanadyle bleu. On titre ce dernier par le permanganate.

Pratique du dosage. — Dans un ballon à fond plat et à bec, on attaque 5 grammes d'acier en tournures par 60 centimètres cubes d'acide azotique de densité 1,20. Pour éviter une attaque trop vive, il est bon de recouvrir le métal de quelques centimètres cubes d'eau, de n'ajouter l'acide

---

(1) Nos premiers essais de réduction de l'oxyde V^2O^5 par l'acide chlorhydrique et titrage par le permanganate de potassium après transformation de $V^2O^2Cl^4$ en $V^2O^2(SO^4)^2$ datent de décembre **1902**. Gooch et Stookey ont dernièrement (*Chem. news*, **1903**, LXXXVII, 20/3) employé comme contrôle des résultats obtenus par la méthode de Bunsen et Mohr, V, p. 4, le titrage de $V^2O^2Cl^4$ par le permanganate en solution chlorhydrique et en présence d'un sel manganeux pour éviter le dégagement de chlore. Ils ne semblent pas avoir pressenti l'intérêt pratique de cette méthode.

(2) Blair. — *Chemical analysis of iron*. Lippincott Philadelp., reproduite par Campredon. *Guide du chimiste métallurgiste*, Bernard et Cie, Paris.

(3) Arnold. — *Electro-chemist and metallurgist*, **1902**, mars-avril.

(4) Nicolardot. — *Bull. soc. chim.*, **1903**, XXIX (3e série) 468 et 731, v. aussi *C. R.*, **1903**, 136 22/6.

(5) Citons encore la méthode de précipitation sous forme de V^2S^5 soluble dans le sulfhydrate reproduite par Carnot, *Analyse des fers, aciers, fontes*, Paris, Dunod, 1896.

(6) A. Guyard. — *Bull. soc. chim.*, XXV, 350.

(7) Rothe. — *Mitt. techn. Vers. Anst.*, Berlin, 10, 132.

que par petites portions et même de refroidir le fond du ballon en le plaçant dans un vase plein d'eau. On complète l'attaque en abandonnant le ballon à douce température quelque temps ; finalement, on amène à sec au bain de sable, en continuant à chauffer jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs rutilantes. Cette décomposition se fait plus rapidement encore sur la plaque de tôle. Les oxydes obtenus, une fois refroidis, sont dissous par 50 à 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, en chauffant à douce température et agitant pour activer la dissolution. Pendant cette dissolution, l'odeur du chlore mis en liberté apparaît très nettement. On concentre la liqueur de façon à n'avoir plus que 40 centimètres cubes environ.

La liqueur refroidie est versée dans l'entonnoir d'un appareil de Carnot [1] pour application de la méthode de Rothe. On amène son volume à 60 centimètres cubes, en ajoutant de l'acide chlorhydrique de densité 1,12 que l'on utilise pour laver le ballon. En ouvrant le robinet supérieur on fait passer cette liqueur dans la partie inférieure de l'appareil ; cette opération peut être singulièrement facilitée si l'on a eu soin d'introduire quelques gouttes d'éther dans cette partie de l'appareil ; les vapeurs d'éther sont absorbées par les premières gouttes de la solution de perchlorure de fer, il se produit par suite un vide partiel qui facilite beaucoup l'introduction de la liqueur. Le ballon est lavé avec de l'éther, si cela paraît nécessaire, puis ce liquide versé dans l'entonnoir, on complète son volume à 100 centimètres cubes (trait de jauge supérieur) et fait passer celui-ci dans l'appareil. Ce résultat obtenu, on ferme le robinet supérieur et agite fortement à plusieurs reprises ; la liqueur s'échauffe assez fortement, aussi est-il prudent de la refroidir de temps à autre en plongeant l'appareil dans une grande éprouvette à pied pleine d'eau ; cette précaution permet en outre, une séparation plus nette des deux liqueurs aqueuse et éthérée. La solution éthérée renferme la majeure partie du fer et seulement de très faibles traces de vanadium ; il est facile de s'assurer de ce point capital pour le succès du dosage en répétant un nouveau traitement à l'éther de la couche aqueuse ; ce nouveau traitement n'enlève que très peu de fer. La solution éthérée évaporée à sec et le résidu repris par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique ne renferment pas trace de vanadium décelable par l'eau oxygénée.

La solution aqueuse possède généralement une belle couleur verte ; dans certains cas elle présente une coloration brune, disparaissant peu à peu et très vraisemblablement due à la présence de composés peroxygénés dans l'éther ; on sait que l'éther ozonisé peut être substitué à l'eau oxygénée pour déceler les sels de vanadium. On laisse d'abord écouler la majeure partie de la solution aqueuse que l'on reçoit dans le ballon ayant servi à l'attaque ; au bout de plusieurs minutes de repos on laisse écouler les dernières gouttes ? Cette façon de procéder est nécessaire pour éviter les pertes de liqueur adhérant aux parois de l'appareil et se rassemblant lentement à la partie inférieure. On peut également laver l'éther et l'appareil au moyen de quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique ($d = 1,12$) mais cet acide entraîne généralement un peu de fer.

Dans le cas d'acier renfermant une proportion un peu importante de silicium, il peut arriver que la silice formée obstrue le robinet inférieur et empêche l'écoulement de la liqueur aqueuse. Dans ce cas on agite l'appareil à nouveau et ouvre le robinet inférieur avant que la silice n'ait eu le temps de se rassembler ; on parvient ainsi à faire écouler la liqueur qui entraîne les flocons de silice.

La liqueur aqueuse obtenue est amenée à faible volume de façon à chasser l'éther [2] ; le résidu est repris par 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et concentré et évaporé à nouveau jusqu'à faible volume. On reprend par l'acide chlorhydrique et concentre une troisième fois. On est alors certain d'avoir tout le vanadium à l'état de sel hypovanadique bleu $VOCl^2$; le résidu est additionné de 5 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, concentré et chauffé au bain de sable, jusqu'à apparition de fumées blanches. On laisse refroidir lentement, puis reprend par 250 à 300 centimètres cubes d'eau chaude de façon à redissoudre les sulfates de fer et de divanadyle ; on chauffe pour hâter cette dissolution si cela est nécessaire. La liqueur obtenue est plus ou moins fortement colorée en bleu suivant la quantité de vanadium présente ; si la silice est en proportion gênante, on la sépare par filtration.

Titrage. — Il est très avantageux de titrer la liqueur à 60° environ ; à cette température le point final est très net et la coloration rose due à 3 ou 4 gouttes de permanganate subsiste au moins une demi-heure ; on est placé dans des conditions très favorables puisque l'acide chlorhydrique a été complètement éliminé. Les faibles quantités de fer que renferme la liqueur (environ 0,50 gr. sur les 5 grammes primitifs) à l'état de sulfate ferrique n'influent aucunement la sensibilité du point final.

Si l'on se trouve en présence d'aciers au vanadium renfermant 2 % et plus de métal rare, on attaquera sur 2,500 gr. au lieu de 5 grammes, car en présence de quantités trop fortes de vana-

(1) Carnot. — *Analyse des fers, aciers, fontes*. Dunod, Paris, 1896.

(2) Si l'on craignait une réduction partielle du chlorure ferrique par l'éther, on ajouterait un peu de chlorate de potassium après que celui-ci a été chassé ; nous n'avons jamais observé pareille réduction et avons abandonné cette mesure de précaution.

dium, la liqueur à titrer est colorée en jaune vers la fin du titrage et cette coloration diminue un peu la sensibilité du point final.

Ferrovanadium

L'attaque et la séparation du fer se conduisent comme dans le cas des aciers. Etant donné la proportion du vanadium, il convient d'attaquer 1 gramme de métal et après application du procédé Rothe de partager en 4 parties égales la liqueur aqueuse amenée à volume connu. On titre 2 de ces portions de liqueur correspondant à 0,250 gr.

Dans le cas de ferrovanadiums très riches (25 °/₀ et au-dessus de Vanadium) on peut même se dispenser d'éliminer le fer. La solution des chlorures est évaporée à plusieurs reprises en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique, transformé en sulfate, puis titrée. En raison de la proportion de sulfate ferrique présent, le point final du titrage est un peu moins net et il est nécessaire d'observer très attentivement les changements de coloration de la liqueur ; sans cela, on s'expose à mettre le permanganate en léger excès et les résultats obtenus sont un peu plus élevés que ceux obtenus en suivant la méthode complète.

On peut se proposer, à titre de contrôle des résultats obtenus, de doser le fer. Dans ce cas la liqueur ayant servi au dosage du vanadium (sans séparation préalable du fer) est réduite par un courant d'hydrogène sulfuré. On laisse reposer quelques heures dans un ballon bouché, ce qui permet au soufre précipité de se rassembler, chasse l'hydrogène sulfuré par ébullition prolongée, puis titre à nouveau par le permanganate. On obtient un chiffre correspondant à Fer + Vanadium d'où l'on déduit le nombre de centimètres cubes correspondant au fer seul et par un calcul facile le pour cent de fer contenu dans l'alliage [1].

La silice est insolubilisée pendant la transformation des chlorures en sulfates ; pour la doser il suffit de filtrer cette liqueur de sulfates.

L'alumine est dosée sur une prise d'essai spéciale de 1 gramme ; on opère sur la solution des chlorures amenée à ne renfermer que très peu d'acide libre. On précipite l'alumine sous forme de phosphate, en présence d'hyposulfite de soude en grand excès suivant la méthode bien connue employée à la séparation du fer et de l'alumine.

Cuprovanadium

Cet alliage est facilement attaquable par l'acide azotique. On sépare et dose le cuivre par électrolyse de la liqueur obtenue en attaquant 1 gramme de métal ; la liqueur résiduelle est évaporée à sec, puis le résidu chauffé de façon à transformer les azotates en oxydes. On reprend par l'acide chlorhydrique concentré à plusieurs reprises, transforme en sulfates et titre le vanadium par le permanganate.

Aluminovanadium. — Nous avons examiné un alliage très riche (72,9 °/₀ de V) obtenu très vraisemblablement par réduction de l'anhydride vanadique au moyen de l'aluminium (Procédés Goldschmidt). Le dosage du vanadium ne présente aucune difficulté ; il suffit d'opérer comme dans le cas des ferro-vanadiums sans séparation préalable du fer (sur 0,100 gr. au plus).

Pour doser le fer et l'aluminium, on commence par éliminer la plus grande partie du vanadium comme il suit : la solution renfermant les métaux à l'état de chlorures ou de sulfates est peroxydée par addition d'eau oxygénée à douce température, puis neutralisée par du carbonate de soude jusqu'à ce qu'elle possède une réaction légèrement alcaline. Le fer et l'alumine se précipitent à l'état d'oxydes en n'entraînant que des traces de vanadium. On les redissout dans l'acide chlorhydrique dilué et les reprécipite de la même façon, à l'état pur. On pèse le mélange d'oxydes $Fe^2O^3 + Al^2O^3$, les redissout par le bisulfate de potasse, reprend la masse par l'eau, réduit le sel ferrique par le zinc et titre par le permanganate. L'application directe de la méthode à l'hyposulfite et au phosphate de soude nous a fourni un précipité renfermant une forte proportion d'anhydride vanadique.

Minerais de fer vanadifères. — Notre méthode est applicable à ces minerais. On attaque un poids un peu fort, 10 grammes au moins par l'acide chlorhydrique concentré, évapore l'excès d'acide et traite par l'éther. La liqueur aqueuse est soumise aux manipulations décrites à propos des aciers.

En ce qui concerne l'analyse complète des aciers au vanadium, le dosage de la plupart des éléments constitutifs : carbone, silicium, nickel, cuivre, phosphore, soufre n'est nullement influencé par la présence du vanadium ; les méthodes générales leur sont directement applicables. Holversheit (*Inaug. Dissert.*, Berlin 1890) conseille d'opérer la réduction de V^2O^5 en V^2O^4 avant d'opérer la précipitation du phosphore par la liqueur molybdique.

Par contre les sels de nickel, dont la couleur verte est complémentaire de la couleur rose des permanganates peuvent, s'ils sont en forte proportion, empêcher de saisir le point final du titrage du vanadium. Il est très vraisemblable que l'électrolyse permettrait de se débarrasser du nickel sans inconvénient pour le dosage ultérieur du vanadium. Ce cas ne s'est jamais présenté à nous, et nous ne possédons pas d'expérience personnelle sur ce point.

---

(1) Titre pour Vanadium × 1,0937 = Titre pour Fer.

La plupart des autres éléments que l'on peut rencontrer dans les aciers : manganèse, cuivre, aluminium, etc., n'exercent aucune influence sur le dosage du vanadium opéré par la méthode que nous venons de décrire. Seul, le chrome est dosé en même temps, le sulfate de chrome étant oxydé par le permanganate à la température où l'on effectue le titrage. Comme l'on rencontre rarement des alliages renfermant simultanément du vanadium et du chrome, d'autant plus que ces deux métaux modifient d'une façon analogue, quoiqu'à des degrés différents, les propriétés des aciers dans lesquels on les introduit, nous n'examinerons pas ce cas ici. Le dosage successif du vanadium et du chrome coexistant dans une solution fera l'objet d'une note spéciale(1).

En terminant, nous ferons remarquer les multiples applications dont l'ingénieuse méthode de Rothe a été l'objet. Elle a été appliquée avec le plus grand succès à la séparation de grandes quantités de fer d'avec de petites proportions des métaux suivants : aluminium, cuivre, nickel et cobalt, manganèse, chrome, titane, zinc, métaux alcalins et alcalino-terreux. A notre connaissance, on ne l'a pas encore appliquée au dosage du molybdène ; il est très vraisemblable que dans ce cas encore elle rendrait les plus grands services, fait que nous nous proposons d'établir expérimentalement.

Données expérimentales

A. — *Comparaison des degrés de réduction obtenue par l'acide sulfureux (Méthode de Gerland) et par l'acide chlorhydrique.*

V (Milligrammes)	SO^2 c.c. de permanganate nécessaires	HCl c.c. de permanganate nécessaires	V (Milligrammes)	SO^2 c.c. de permanganate nécessaires	HCl c.c. de permanganate nécessaires
1,8	1,3	1,3	36,0	21,8	21,7
3,6	2,4	2,4	72,0	11,9	11,8
7,2	4,6	4,55	108,0	17,9	18,0
18,0	11,2	11,16			

On a opéré avec des quantités croissantes d'une solution de vanadate de soude que l'on a réduit par trois évaporations successives en présence d'acide chlorhydrique concentré en grand excès. Les chlorures ont été transformés en sulfates et la liqueur titrée par le permanganate. La même liqueur a été réduite par un grand excès d'acide sulfureux et titrée à nouveau après avoir chassé l'excès du réducteur par une ébullition prolongée. Les deux derniers titrages ont été effectués à l'aide d'une solution de permanganate plus concentrée. On voit par ces résultats que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfureux amènent la solutien au même degré de réduction et que les volumes de permanganate employés sont proportionnels aux quantités de vanadium présentes, si l'on tient compte de la quantité de liqueur (0,2 c. c.) nécessaire pour colorer en rose 300 centimètres cubes de liqueur à titrer.

B. — *Influence du sulfate ferrique sur la sensibilité du point final.*

5 grammes de fil de clavecin ont été transformés en chlorure, puis en sulfate ferrique et la solution amenée à un volume connu. On a pris des fractions de ce volume, de façon à avoir des quantités connues de fer que l'on a amenées à 300 centimètres cubes au moyen d'eau distillée et additionnée de permanganate (solution à 1 gramme par litre).

Fe	Volume de permanganate	Fe	Volume de permanganate
0,100 gramme	0,4 cent. cube	0,300 gramme	0,5 cent. cube
0,200 »	0,0 »	0,500 »	0,6 »
		à chaud	0,7 »

C. — *Séparation du fer par l'éther.*

On a transformé des essais de 5 grammes de fil de clavecin en chlorure ferrique et les a additionnés de quantités connues de vanadium sous forme d'une dissolution chlorhydrique de ferrovanadium de richesse connue. La solution a été amenée à faible volume, 40 centimètres cubes environ, et traitée par la méthode de Rothe, dans la liqueur on a titré le vanadium. Etant donnée l'importance de cette vérification, ce contrôle a été fait à plusieurs reprises et avec différentes proportions de vanadium. Dans tous les cas, on a retrouvé la totalité du vanadium introduit. Exemple : Ajouté 25 centimètres cubes de solution de ferrovanadium exigeant 52,5 c. c. de permanganate, la solution aqueuse exige 52,2 c. c.

Pour donner une idée de l'exactitude des résultats obtenus, voici trois résultats obtenus pour un même acier avec trois liqueurs différentes de permanganate.

	Vanadium $^0/_0$
1	1,022
2	1,016
3	1,035

(1) Voir *Bull. Soc. Chim.*, **1904**, p. 963 à 965.

ESSENCES — PARFUMS

Sur la calaméone de l'essence d'acore.

Par MM. **H. Thoms** et **R. Beckstrœm**.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXV, p. 3195.)

La *calaméone* contenue dans les fractions à point d'ébullition élevé de l'essence d'acore présente des cristaux brillants fusibles à 168° et appartenant à la classe bisphénoïdique du système rhombique. Elle est soluble dans l'alcide acétique glacial, dans l'alcool (1 partie dans 22 parties d'alcool froid), dans le chloroforme, moins soluble dans l'éther et le sulfure de carbone, très peu soluble dans l'éther de pétrole. Chauffée, elle perd son eau de cristallisation et se sublime en longues aiguilles brillantes.

Rotation optique de la solution alcoolique à la température de 26° :

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha \times 100}{l \times d \times p} = \frac{0,72 \times 100}{2,0 \times 0,798 \times 5,044} = -8°,94.$$

La calaméone est contenue comme telle dans l'essence d'acore, car elle peut être extraite de celle-ci par distillation fractionnée avant la saponification.

Etant donné que la calaméone peut être retirée de l'essence d'acore après traitement par le carbonate de soude, la potasse caustique et le bisulfite de soude, de même qu'après saponification, il est évident que la calaméone ne peut être ni un acide, ni un phénol, ni un aldéhyde, ni une cétone, ni un éther saponifiable. Elle n'est pas non plus un alcool, car bouillie pendant plusieurs minutes avec l'anhydride acétique, elle reste inaltérée et, d'autre part, elle ne fournit pas d'uréthane avec l'isocyanate de phényle.

Le corps ne renferme pas de groupes cétoniques, vu qu'il ne réagit ni avec l'hydroxylamine, ni avec la phénylhydrazine ou avec la semi-carbazide. La calaméone n'est pas un éther phénolique, car elle reste inaltérée même après plusieurs jours d'ébullition avec la potasse alcoolique, ne fournit pas de phénol par fusion avec la potasse et ne donne pas naissance à un iodure alcoolique sous l'action de l'acide iodhydrique.

En solution alcoolique la calaméone n'est pas attaquée par le sodium métallique, en solution éthérée elle engendre un précipité blanc et sablonneux.

Il y a en même temps dégagement très lent d'hydrogène. L'analyse a révélé que ce précipité était de la calaméone contenant un atome de sodium à la place d'hydrogène.

0,2596 gr. de substance ont fourni. . . . . 0,0732 gr. Na^2SO^4
— Na . . . . 9,14 % Théorie : $C^{15}H^{25}O^2Na$ 8,86 %

Le dérivé sodique se décompose à 168° en brunissant. L'ébullition avec l'eau régénère la calaméone. De même, chauffé avec l'iodure d'éthyle en tube scellé à 120°, le dérivé sodique a fourni de la calaméone et point d'éther éthylique. Ce dérivé ne serait donc pas un alcoolate; il résulterait de la substitution d'un atome de sodium à un atome d'hydrogène lié au carbone et situé dans le voisinage immédiat d'un atome d'oxygène.

Etant donné que, d'après les expériences mentionnées plus haut, l'atome d'oxygène ne peut pas faire partie d'une chaîne latérale ouverte, il ne peut être situé qu'à l'intérieur d'un noyau cyclique, ce qui a été confirmé par les expériences d'oxydation.

Oxydation de la calaméone

10 grammes de calaméone finement pulvérisée ont été broyés avec une dissolution de 25 grammes de permanganate de potasse dans 500 centimètres cubes d'eau, et le mélange a été agité jusqu'à complète décoloration. La portion filtrée épuisée par l'éther a été évaporée à 100 centimètres cubes et acidulée par l'acide sulfurique. En remuant le liquide au moyen d'une baguette, nous avons obtenu un précipité cristallin qui a été lavé par l'éther en petite quantité, ce qui a amené la dissolution du tiers environ du précipité. Le résidu, recristallisé dans une grande quantité d'éther, forme des cristaux en prismes que nous désignons par le nom d'acide *calaméonique*. Ils fondent à 153° en dégageant un gaz. Les nombres obtenus à l'analyse correspondent à la formule $C^{15}H^{26}O^5$.

0,1777 gr. de substance ont donné. . . 0,4082 gr. CO^2 et 0,1471 gr. H^2O
0,1410 » » 0,3237 » et 0,1145 »
C . . 62,65 ; 62,61 % H . . 9,26 ; 9,03 %
Théorie : $C^{15}H^{26}O^5$ C . . 62,85 — H . . 9,15 —

L'acide soluble dans la petite quantité d'éther formait après l'évaporation du dissolvant une masse résineuse qui pouvait être purifiée par transformation en sel d'ammonium. Isolé de celui-ci,

(1) *Ann. d. Chem.*, t. 173, p. 4.

l'acide se présente en aiguilles blanches et brillantes fusibles à 138°. L'analyse conduit à la formule $C^{15}H^{24}O^{4}$.

0,1048 gr. de substance ont donné		0,2871 gr. CO^2	et	0,0855 gr. H^2O	
	C	66,91 %	H	9,13 %	
Théorie : $C^{15}H^{24}O^4$	C	67,12 »	H	9,02 »	

A côté de ces deux acides, il s'est formé de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acide oxalique en petite quantité.

Acide calaméonique $C^{15}H^{26}O^5$.

L'acide calaméonique cristallise en prismes brillants. Très soluble dans le chloroforme, l'éther acétique et l'alcool, il ne se dissout dans l'éther que jusqu'à concurrence de 0,8 %. Chauffé au point de fusion, il perd 1 molécule d'eau ; sa composition doit donc être représentée par la formule $C^{15}H^{24}O^4 + H^2O$.

0,3967 gr. de substance ont perdu		0,0265 gr. H^2O
	H^2O.	6,68
Théorie : $C^{15}H^2O + H^2O$	»	6,29

L'analyse a confirmé la formule $C^{15}H^{24}O^4$.

0,1450 gr. de substance ont donné		0,3552 gr. CO^2	et	0,1173 gr. H^2O	
	C.	66,81 % ;	H.	9,05 %	
Théorie : $C^{15}H^{24}O^4$	C.	67,12 »	H.	9,02 »	

Après recristallisation dans une petite quantité d'éther, l'acide anhydre fond à 136°. Il est tout à fait identique à l'acide obtenu par l'oxydation de la calaméone et isolé par l'intermédiaire du sel d'ammonium. Le mélange intime de ces deux acides fond entre 136 et 138°.

L'acide calaméonique est un acide monobasique.

0,0455 gr. de substance ont exigé . . 15,1 c. c. $\frac{10}{100}$ KOH. Théorie : 15,55

Le sel d'ammonium $C^{15}H^{23}O^4AzH^4 + 1{,}5\ H^2O$ fond à 180°.

L'analyse a donné les nombres suivants :

0,0854 gr. de substance ont donné		0,1796 gr. CO^2	et	0,0753 gr. H^2O			
0,2068 » »		8,6 c. c. Az (17°	et	709 mm.)			
	C.	57,36 %	H.	9,86 %	Az.	4,88 %	
Théorie $C^{15}H^{23}O^4$. $AzH^4 + 1{,}5\ H^2O$	C.	67,64 »	H.	9,68 »	Az.	4,50 »	

Le sel calcique cristallise en lamelles brillantes avec 6 molécules d'eau :

0,1685 gr. de substance ont fourni		0,0139 gr. CaO
	CaO.	8°,25
Théorie : $(C^{15}H^{23}O^4)^2$ Ca, CH^2O		8°,21

L'acide calaméonique $C^{15}H^{24}O^4 + H^2O$ étant un acide monobasique à quatre atomes d'oxygène, l'oxygène de la calaméone ne peut y exister ni à l'état de groupe cétonique, ni à l'état de groupe alcoolique. Tout porte à croire qu'il est engagé dans une combinaison cyclique. Toutefois, un groupe méthyle peut être transformé par oxydation en groupe carboxyle.

Fixation de brome par la calaméone.

Par une expérience quantitative de bromuration de la calaméone en solution chloroformée nous avons établi que la calaméone fixe deux atomes de brome, 1,5223 gr. de calaméone fixent 1,022 gr. de brome. Le produit de la réaction n'est cependant pas stable. Après l'élimination du chloroforme dans le vide, le produit se colore en brun et perd de l'eau et de l'acide bromhydrique. Après avoir été abandonné pendant plusieurs jours dans le vide de l'exsiccateur, le produit a été lavé avec de l'eau contenant du carbonate de soude. L'analyse de l'huile épaisse et presque incolore ainsi obtenue a donné les nombres suivants :

0,2614 gr. de substance ont donné.		0,6132 gr. CO^2	et	0,1766 gr. H^2O		
0,1242 » »		0,0798 » AgBr.				
	C.	63,98 %	H.	7,56 %	Br.	27,44 %
Théorie : $C^{15}H^2Br$.	C.	67,03 »	H.	7,53 »	Br.	27,34 »

La décomposition s'est donc effectuée d'après l'équation suivante :

$$C^{15}H^{26}O.\ 2\,Br = C^{15}H^{22} + 2\,H^2O + 2\,Br$$

$$C^{15}H^{22} + 2\,Br = C^{15}H^{21}Br + HBr$$

Cette réaction fait ressortir l'analogie entre la calaméone et le cinéol, dont le bromure subit très facilement le même dédoublement :

Fixation d'acide chlorhydrique par la calaméone.

La solution éthérée de calaméone a été bien refroidie et saturée par le gaz chlorhydrique sec, et le produit a été abandonné pendant 24 heures dans un mélange réfrigérant. L'éther évaporé dans le vide,

on a obtenu des aiguilles blanches qui ont été débarrassées de la liqueur-mère par exposition sur une plaque poreuse et recristallisées dans l'alcool froid par l'addition d'eau froide. Dissous dans l'alcool chaud, les cristaux perdent de l'acide chlorhydrique et se transforment en calaméone. Le point de fusion du chlorhydrate est situé à 119°. L'analyse a conduit à la formule $C^{15}H^{26}O^2.HCl$.

0,1028 gr. de substance ont donné. . .		0,2476 gr. CO^2 et 0,0893 gr. H^2O			
0,0754 » » . . .		0,0396 » AgCl			
	C	65,69 %	H. 9,72 %	Cl. 12,99	
Théorie ; $C^{15}H^{26}O^2$, HCl.	C	65,54 »	H. 9,91 »	Cl. 12,91	

Action de l'acide sulfurique étendu sur la calaméone

10 grammes de calaméone ont été chauffés avec 50 grammes d'acide sulfurique à 10 % pendant une demi-heure. Le produit traité par trois fois son volume d'eau a laissé déposé une huile qui a été distillée dans un courant de vapeur d'eau et ensuite rectifiée dans le vide. L'analyse a donné des nombres qui correspondaient à la formule $C^{15}H^{22}$.

0,2529 gr. de substance ont donné . . .		0,8246 gr. CO^2	et 0,2460 gr. H^2O	
0,1581 » » . . .		0,5152 »	et 0,1554 gr. H	
	C. . 88,92 ;	88,87 %	H. . 10,88 ;	11,00 %
Théorie : $C^{15}H^{22}$. . .	C. . 89,04	—	H. . 10,96	—

Chauffée avec l'acide sulfurique, la calaméone se transforme donc, en perdant deux molécules d'eau, en un hydrocarbure $C^{15}H^{22}$ auquel nous donnons le nom de calamène. Le rendement est presque théorique.

Les chlorures d'acides, comme le chlorure d'acétyle ou le chlorure de benzoyle, opèrent la même transformation de la calaméone en calamène. Il y a donc ici de nouveau analogie entre la calaméone et le cinéol. L'hydrocarbure obtenu par l'action du chlorure d'acétyle a donné à l'analyse les nombres suivants :

0,10569 ont fourni		0,3434 gr. CO^2	et 0,1029 gr. H^2O	
	C.	88,69 %	H. . . .	10,90 %
Théorie : $C^{15}H^{22}$. . .	C.	89,04 »	H. . . .	10,96 »

Calamène.

Le calamène est un liquide clair et très réfringent.

Point d'ébullition 144° à 15,5 mm. de pression. Densité 0,9324 à 23°.

$A_D = -$ 2,11° à 26° contigrade et dans un tube de 20 millimètres

$[\alpha]_D = -$ 11,31° à 26°.

En solution alcoolique le calamène ne se laisse pas hydrogéner par le sodium métallique. Il ne contient donc pas de chaînes latérales non saturées.

Il ne fixe pas d'eau étant chauffé avec un mélange d'acide acétique glacial et d'acide sulfurique d'après la méthode de Wallach.

Il fixe du brome par substitution et non par addition. Traité par deux atomes de brome, il a fourni une huile dont la teneur en brome correspondait à la formule $C^{15}H^{21}Br$.

2,031 gr. de substance ont fourni		0,1395 gr. AgBr.
	Br.	28,18 %
Théorie : $C^{15}H^{21}Br$	Br.	28,44 »

La calamène fournit un chlorhydrate cristallin dont le point de fusion est situé à 108°. Il a été obtenu en saturant d'acide chlorhydrique gazeux le calamène dissous dans l'éther de pétrole et fortement refroidi.

Le rendement est extrêmement faible. Il ne s'est pas formé de chlorhydrate liquide car l'huile résultant de l'opération ne renfermait pas trace de chlore.

L'oxydation du calamène a fourni de l'acide acétique et de l'acide oxalique.

On n'a pu isoler qu'une quantité minime d'un acide fusible à 196°.

Conclusions.

La calaméone n'est ni alcool, ni aldéhyde, ni cétone, ni acide, ni éther. L'oxygène doit donc être relié par ses deux valences à deux atomes de carbone différents et être situé à l'intérieur d'un noyau cyclique. Cette manière de voir est confirmée par l'expérience d'oxydation qui a fourni un acide monobasique contenant quatre atomes d'oxygène.

La calaméone offre les plus grandes analogies avec le cinéol. Les deux forment des hydrocarbures sous l'action des déshydratants sans être des alcools.

Ils fixent 1 molécule d'acide chlorhydrique, 2 atomes de brome pour fournir des produits d'addition très instables.

Il faut admettre que, dans la calaméone, comme dans le cinéol, l'oxygène forme un « pont » et comme, par la perte d'eau, la calaméone forme un hydrocarbure avec le même nombre d'atomes de carbone, il est à présumer qu'elle renferme deux « ponts » d'oxygène.

Nous avons institué des recherches en vue d'établir la constitution de la calaméone.

Sur l'essence de jasmin

Par **M. Albert Hesse.**

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXXVII, p. 1457)

Septième mémoire.

Dans mon sixième mémoire (1), auquel je renvoie le lecteur pour éviter des redites, j'ai discuté les résultats remarquables obtenus en examinant au point de vue de leur teneur en éther méthylique de l'acide anthranilique et en indol les essences de jasmin préparées par des procédés *différents*. L'indol reconnu comme partie constitutive importante de l'essence extraite de la pommade de jasmin n'a pu être décelé, en dépit de toutes les recherches minutieuses, dans l'essence obtenue par extraction ou distillation des fleurs de jasmin fraîches, ni dans l'essence extraite des fleurs fanées et exposées pendant 24 heures dans un espace ouvert, ni enfin dans l'essence obtenue par distillation des fleurs résiduaires de l'enfleurage. Par contre, l'éther méthylique de l'acide anthranilique se trouvait normalement dans l'essence obtenue par distillation des pommades ou par distillation des fleurs de jasmin fraîches ou fanées, mais faisait défaut dans l'essence obtenue par extraction de fleurs fraîches au moyen de dissolvants volatils.

J'ai confronté mes résultats avec les observations de quelques autres chimistes (2) qui tendaient à prouver que certains parfums ne préexistaient pas à l'état libre dans les plantes, mais se formaient lors de la dessiccation, de la distillation etc. par dédoublement de composés complexes.

Pour élucider cette question en ce qui concerne les fleurs de jasmin, et, en particulier, pour déterminer quelles sont les réactions qui, dans l'enfleurage des fleurs de jasmin, aboutissent à la formation de grandes quantités de parfums, j'ai fait en 1902 une série de recherches au laboratoire installé à Grasse par la maison Heine et Cie. Malheureusement, appelé à d'autres fonctions, je n'ai pu remplir entièrement le programme que je m'étais tracé. J'ai cependant suffisamment étudié quelques-uns des produits préparés à cette époque pour pousser plus loin l'analogie entre les deux parties constitutives de l'essence de jasmin et les parfums étudiés par d'autres chimistes. Pas plus que ces chimistes je n'ai réussi à isoler les produits complexes dont la décomposition est censée fournir les parfums en question. Mais les résultats des expériences qui suivent s'expliquent, à mon avis, le plus simplement en admettant que ni l'indol, ni l'éther méthylique de l'acide anthranilique n'existent à l'état libre dans la fleur de jasmin, mais bien sous forme de composés complexes qui se dédoublent facilement (par distillation ou lors du séjour des fleurs dans les « châssis » etc.) en corps plus simples.

Expérience n° 1

Extraction par l'éther de pétrole.

Le 21 août 1902, j'ai extrait à Grasse 40 kilogrammes de fleurs fraîches et de premier choix à trois reprises par l'éther de pétrole à point d'ébullition peu élevé. Le dernier extrait n'avait presque plus d'odeur.

En chassant le dissolvant par distillation soignée, j'ai obtenu 78 grammes d'essence. Après élimination de la cire végétale par le procédé décrit antérieurement *sans recourir à la distillation dans un courant de vapeur*, le produit a été traité par un mélange d'éther et d'acide sulfurique suivant la méthode de Hesse et Zeitschel. Il s'est formé non pas un précipité cristallin, mais un dépôt résineux et brun-rouge qui, essayé suivant la méthode d'Erdmann, s'est trouvé être entièrement exempt d'éther méthylique de l'acide anthranilique.

L'extrait éthéré a été agité avec de l'eau et une dissolution de bicarbonate de soude et distillé dans un courant de vapeur. En épuisant par l'éther la portion distillée (5 litres environ), j'ai obtenu 17,9 gr. d'essence (= 447 grammes sur 1 000 kilogrammes de fleurs) qui possédait les propriétés suivantes :

Densité 1,015 à 15° ; $\alpha_D = + 1°,45$ (l = 100 millimètres) ; Indice de saponification, 222,04.

10 grammes de cette essence ont été dissous dans 60 grammes d'éther, et la solution a été précipitée par 0,5 c. c. d'un mélange éther-acide sulfurique. Le précipité obtenu était cristallin et facile à séparer par le filtre. La dixième partie de la solution aqueuse de ce précipité a été employée pour la recherche de l'éther méthylique de l'acide anthranilique suivant Erdmann. Cette recherche a donné un résultat *positif*. Le reste de la solution, titré suivant la méthode de Hesse et Zeitschel, a accusé une teneur de 0,42 °/₀ en éther méthylique de l'acide anthranilique. La solution sulfurique aqueuse résiduaire était exempte de toute trace d'éther méthylique, le réactif très sensible d'Erdmann ayant donné un résultat tout à fait négatif.

L'éther méthylique de l'acide anthranilique est donc précipité *quantitativement* par le mélange d'éther et d'acide sulfurique.

Expérience n° 2

Après avoir neutralisé la solution éthérée au moyen de bicarbonate de soude, on a chassé l'éther par distillation et traité l'essence obtenue par 0,69 d'acide picrique. Traité comme il a été décrit antérieurement (3), le précipité rouge (0,9 gr.) a fourni 0,21 gr. = 2,1 °/₀ d'*indol*.

(1) *Berichte*, t. XXXIV, p. 2929 ; *Moniteur scientifique*, 1902.
(2) Molisch ; *Berichte d. botan. Ges.*, t. VI, p. 353 ; t. XIX, p. 350. Gadamer, *Archiv. de Pharm.*, t. CCXXXVI p. 44 ; t. CCXXXVII, p. 92 ; Carles, *Journ. de pharm. et de chim.*, t. XII, p. 148.
(3) *Berichte*, t. XXXII, p. 2612, 1899.

Dans une expérience de contrôle avec 0,2 gr. d'indol, 4,8 gr. d'alcool benzylique et 5,0 gr. d'acétate de benzyle, j'ai retrouvé 0,19 gr. d'indol pur. Avec cette teneur en indol, le dosage de celui-ci au moyen de l'acide picrique donne des résultats quantitatifs.

Expérience n° 3

Des résultats analogues aux précédents ont été obtenus dans une expérience en grand effectué sur 230 kilogrammes de fleurs de jasmin.

Je n'ai pu terminer moi-même cette expérience qui a duré près de 14 jours. Mais les extraits obtenus ont été traités exactement comme je l'avais indiqué. Dans 135 grammes d'extrait (sur 985 grammes fournis par les 230 kilogrammes de fleurs), on n'a pu déceler la moindre trace d'éther méthylique de l'acide anthranilique par la méthode indiquée plus haut. L'essence retirée de cet extrait par distillation dans un courant de vapeur (442 grammes par 1 000 kilogrammes de fleurs) avait la densité 1,001 et l'indice de saponification 199,3.

Expérience n° 4

Cette essence *distillée* renfermait, comme la précédente, de l'indol et de l'éther méthylique de l'acide anthranilique. La détermination quantitative a donné 2,0 °/₀ d'indol et 0,377 °/₀ d'éther méthylique.

Expérience n° 5

Extraction par l'éther sulfurique.

D'une manière analogue, j'ai épuisé 40 kilogrammes de fleurs de jasmin fraîches par l'éther. Pour l'extraction *pratique*, ce dissolvant ne saurait être employé, vu qu'il dissout non seulement l'huile essentielle, mais encore des substances résineuses, de la cire et une portion du contenu aqueux de la cellule. Le traitement de l'extrait a présenté de grandes difficultés, et l'huile essentielle n'a pu être isolée que par extraction réitérée au moyen d'éther de pétrole. L'extrait initial ne se prêtait pas à la recherche de l'éther méthylique de l'acide anthranilique. Pour cette opération, je n'ai pu me servir que de l'essence obtenue par distillation dans un courant de vapeur. Le rendement en essence s'est élevé à 15,4 gr. soit 385 grammes par 1 000 kilogrammes de fleurs. Cette essence avait les propriétés suivantes :

Densité, 0,9935 ; Rotation optique, + 2°,36'.

Elle ne renfermait ni indol, ni éther méthylique de l'acide anthranilique. Pour déterminer, si l'essence ne contenait pas de très petites quantités d'indol qui avaient échappé à l'analyse, je l'ai soumise à la distillation fractionnée dans le vide, et j'ai recueilli la fraction qui a passé à 110° (à 12 millimètres de pression). Mais cette fraction était aussi absolument exempte d'indol. Une teneur de 0,2 °/₀ d'indol aurait certainement été décelée par la méthode décrite plus haut.

Expérience n° 6

Teneur en huile essentielle des fleurs après extraction.

Par distillation des fleurs résiduaires dans un courant de vapeur, on a recueilli encore 2 grammes d'une huile essentielle, dont les propriétés n'ont pu être déterminées vu qu'elle s'est solidifiée par suite de séparation de cire végétale. Mais la solution éthérée de cette huile a fourni un abondant précipité cristallin sous l'action du mélange éther-acide sulfurique. D'après l'indice de saponification de la moitié du précipité, on a estimé la teneur en éther méthylique de l'acide anthranilique à 4,5 °/₀. L'autre moitié du précipité, diazotée et copulée avec le β-napthol, a donné une forte quantité de matière colorante.

Expérience n° 7

Extraction des fleurs résiduaires par l'éther de pétrole.

L'huile essentielle obtenue par *distillation* des fleurs résiduaires de l'enfleurage, est exempte, ainsi que je l'ai montré antérieurement, d'indol, mais contient de l'éther méthylique de l'acide anthranilique. L'essence obtenue par *extraction* des fleurs résiduaires ne renfermait ni indol, ni éther méthylique de l'acide anthranilique.

Les expériences ci-dessus faites avec des essences obtenues par moi-même, permettent de formuler les conclusions suivantes :

I. Les extraits de fleurs de jasmin fraîches obtenus au moyen de dissolvants volatils ne contiennent pas — s'ils n'ont pas été traités par la vapeur — trace d'éther méthylique de l'acide anthranilique à l'état libre. Par contre, l'huile essentielle obtenue par *distillation* de ces extraits renferme cet éther en quantités faciles à doser (0,4 °/₀ environ). Les produits du commerce de bonne qualité possèdent les mêmes propriétés.

II. Je n'ai pas encore recherché l'indol libre dans les extraits de jasmin non distillés. Mais il résulte des expériences numéros 1 à 4 que l'huile obtenue par extraction de fleurs de jasmin fraîches et par distillation de cet extrait, contenait de l'indol, tandis qu'une extraction entreprise quelques jours plus tard a fourni une essence exempte d'indol. Il est vrai que les deux expériences ont été faites avec des dissolvants différents, mais cette différence ne suffit pas à elle seule pour expliquer ce résultat apparemment contradictoire, car les extraits de jasmin du commerce, que j'ai examinés et qui étaient exempts d'indol, avaient été obtenus au moyen d'éther de pétrole, alors que c'est précisément ce dissolvant qui, dans mes expériences, a fourni une essence contenant de l'indol. Il m'est impossible à l'heure qu'il est de m'occuper de l'élucidation de ce problème qui demande des expériences très soignées et faites sur place avec des fleurs de jasmin fraîches.

Comme je l'ai déjà mentionné, je m'étais proposé d'épuiser les fleurs de jasmin *successivement* par des dissolvants différents. Les expériences relatées plus haut ont été les premières faites dans cette voie.

Quelques travaux publiés récemment par d'autres expérimentateurs donnent des indications sur la manière dont il faut étudier ces produits d'extraction et aussi sur la manière dont il faut interpréter les résultats analytiques. Bourquelot et Hérissey (1) ont constaté la formation d'eugénol en faisant macérer la racine de *geum urbanum* dans l'eau et distillant le produit macéré dans un courant de vapeur. L'extrait *alcoolique* de la racine était, par contre, exempt d'odeur, mais donnait de l'eugénol sous l'action d'un ferment. D'après les recherches de Desmoulière (2), quelques-unes des violacées renferment un glucoside facilement dédoublable de l'éther méthylique de l'acide salicylique, lequel se rencontre fréquemment dans les végétaux sous forme de cette sorte de combinaisons complexes.

En déterminant l'indol et l'éther méthylique de l'acide anthranilique dans l'extrait de jasmin *avant* et *après* l'action d'un ferment dédoublant les glucosides, on pourra se rendre compte, si la présence variable de ces deux corps dans les produits de la distillation, de l'extraction ou de l'enfleurage, est due à ce que les fleurs de jasmin renferment des glucosides ou autres composés complexes qui se dédoublent sous l'action de ferments en leurs parties constitutives.

Les composés complexes de l'indol et de l'éther méthylique de l'acide anthranilique, dont j'admets l'existence dans les fleurs de jasmin, ne se comportent évidemment pas de la même manière dans toutes les opérations. Le composé qui fournit l'éther méthylique de l'acide anthranilique, se laisse facilement dédoubler par l'action de la vapeur ; il peut être extrait des fleurs de jasmin par l'éther de pétrole, mais en partie seulement, car même après une extraction prolongée, l'essence obtenue par distillation renferme encore des quantités notables d'éther méthylique de l'acide anthranilique.

Par contre, le composé qui fournit l'indol n'est pas facilement attaqué par la vapeur d'eau, car l'essence obtenue en distillant les fleurs de jasmin fraîches était exempte d'indol. Mais les réactions auxquelles donnent lieu l'enfleurage et, dans certaines conditions, l'extraction, ont pour résultat la formation d'indol.

En ce qui concerne la teneur en huile essentielle des fleurs de jasmin fraîches, les expériences d'extraction décrites plus haut ont fourni des rendements deux fois aussi grands que les expériences faites antérieurement (3). Abstraction faite de l'ordonnance plus soignée des expériences, cette différence s'explique aussi peut-être par le fait qu'elles ont été opérées sur des matériaux de premier choix et à une époque où les fleurs de jasmin ont atteint leur plein développement. L'occasion m'a manqué de déterminer quantitativement l'essence qui aurait pu être obtenue à la même époque et avec les mêmes fleurs par *enfleurage*, comme je l'avais fait antérieurement (4). Si l'on compare les rendements ci-dessus avec ceux obtenus par enfleurage dans des expériences faites il y a quatre ans, on trouvera que la pommade contient, non pas neuf fois, mais quatre à cinq fois autant d'essence que les fleurs fraîches (5). Pour les raisons que je viens d'indiquer les nombres obtenus ne sont pas tout à fait comparables. Comme, dans toutes mes expériences, je n'ai relaté que les chiffre effectivement obtenus, je ne m'attarderai pas à discuter les nombres obtenus par un calcul approximatif. Il va de soi que, même en admettant que le facteur 4 à 5 se confirme par une série d'expériences comparatives très exactes, cela n'infirmerait en rien l'hypothèse sur l'enfleurage énoncée plus haut.

Sur les huiles essentielles qui s'obtiennent par extraction des fleurs fraîches au moyen de dissolvants volatils (essences d'extraits de fleurs).

Par **M. H. de Soden.**

(*Journal für praktische Chemie*, t. LXIX, p. 256.)

Jusqu'en ces dernières années, l'attention des chimistes qui s'occupent de parfums s'était portée presque exclusivement sur les huiles essentielles obtenues par distillation des plantes dans la vapeur ou sur les « pommades » obtenues par enfleurage, ainsi que sur l'essence que l'on en retire. Aujourd'hui, les « extraits de fleurs » préparés en épuisant des fleurs fraîches par les dissolvants volatils font l'objet d'études très sérieuses.

On sait que ces extraits s'obtiennent en traitant, dans des extracteurs spacieux, les fleurs fraîches (jasmin, rose, etc.) par un dissolvant approprié (éther de pétrole) à la température ordinaire. Au bout d'un certain temps, le liquide chargé du parfum des fleurs est soutiré, et l'opération est répétée jusqu'à épuisement du parfum. Les extraits réunis sont soumis à la distillation, dans des appareils appropriés, pour éliminer l'éther de pétrole et isoler le parfum précieux. En raison du point d'ébullition peu élevé de l'éther de pétrole, celui-ci n'entraîne presque point de parfum et peut être employé, sans rectification préalable, pour une nouvelle extraction.

Bien que ce procédé soit connu depuis un demi-siècle, sa réalisation pratique s'est probablement heurtée à des difficultés, car ce n'est que depuis une dizaine d'années que cette sorte d' « extraits de fleurs » a été lancée avec succès dans le commerce par quelques maisons françaises.

Ces extraits du commerce, qui sont désignés par différents noms dans les prix courants des fabriques (« parfums naturels », « essences solides », « essences liquides », « essences absolues »), ne sont que

(1) *Journ. de Pharm. et de Chimie*, t. XVIII, p. 369. — (2) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, t. XIX, p. 121. (3) *Berichte*, t. XXXIV, p. 2921. — (4) *Berichte*, t. XXXIV, p. 2922. — (5) *Berichte*, t. XXXIII, p. 1589.

partiellement solubles dans l'alcool en raison de la présence de cire végétale, paraffines, résines, matières colorantes, etc. extraits de la fleur par l'essence de pétrole en même temps que le parfum.

Cet inconvénient s'oppose dans une certaine mesure à l'emploi direct de ces extraits par les parfumeurs. Dernièrement, on a commencé d'ailleurs à fabriquer des extraits entièrement solubles dans l'alcool.

Il va de soi que les extraits de fleurs ainsi obtenus et plus ou moins purifiés reproduisent d'une manière parfaite le parfum de la fleur. Les matières odorantes sont extraites à froid et l'éther de pétrole bout à une température trop peu élevée pour que les extraits puissent être altérés lors de la distillation. D'ailleurs, on peut encore abaisser la température de la distillation en opérant dans le vide. C'est pour cette raison que les extraits présentent un arome plus fin et plus naturel que tous les autres parfums obtenus par un autre procédé.

Essences d'extraits de fleurs

En distillant dans un courant de vapeur les extraits bruts ou dissous dans l'alcool, on obtient des *essences d'extraits de fleurs*. Ces essences diffèrent peu ou point de celles contenues dans les fleurs fraîches, si toutefois la distillation dans la vapeur ne modifie pas sensiblement l'extrait primitif. Mais elles diffèrent considérablement par leur arome et leurs propriétés des essences obtenues par distillation directe des fleurs dans la vapeur ou par la distillation des extraits de pommades.

Ce sont encore les essences que l'on retire « des pommades » obtenues par macération des fleurs dans des graisses chaudes, qui se rapprochent le plus des essences d'extraits. La graisse remplace ici, tout simplement, l'éther de pétrole comme moyen d'extraction. On obtient cette sorte d'essences avec la pommade de cassis, d'orange, de rose et de violette. Par contre, les essences retirées des pommades préparées par l' « enfleurage », s'écartent beaucoup plus des essences d'extraits de fleurs au point de vue de leurs propriétés chimiques et physiques, ainsi qu'au point de vue de leur arome. On peut ranger dans cette catégorie l'essence de jasmin, l'essence de réséda et l'essence de tubéreuse. Ces essences ne sauraient en aucune manière être considérées comme représentant les essences « normales » des fleurs correspondantes. Car l'essence obtenue par enfleurage n'est formée qu'en faible partie par les parfums préexistant dans la fleur vivante.

La portion principale de l'essence se forme lors du séjour des fleurs cueillies sur le « châssis » et ce processus s'effectue autrement que dans la fleur encore attachée à la plante vivante. De plus, comme le contact entre la fleur et la graisse est très limité, la graisse s'empare de préférence des portions volatiles du parfums, tandis que les portions moins volatiles ou situées dans les couches plus profondes de la fleur échappent à l'extraction.

Les essences d'extraits de fleurs ont été étudiées au laboratoire de Heine et Cie sur des produits en partie tirés du commerce, en partie préparés au laboratoire que cette maison possède à Grasse.

Grâce au fait que la maison Schmoller et Bompard, à Grasse, aidée par la maison Heine et Cie, a entrepris la fabrication en grand des extraits de fleurs naturelles, j'ai eu l'occasion de préparer, dans le courant de 1903 et 1904, les principales essences d'extraits au moyen de grandes quantités de fleurs fraîches. Je crois d'autant plus utile de publier les propriétés de ces essences pures que d'une part — à quelques exceptions près — les données que l'on trouve dans la bibliographie sont peu sûres, et que, d'autre part, l'étude scientifique des essences en question promet de fournir des résultats très importants.

Les extraits de fleurs bruts, qui ont servi à la préparation des essences, étaient pour la plupart des masses semi-solides verdâtres ou rouge brun. Par un traitement approprié à l'alcool fort (1), celles-ci ont été débarassées des cires, paraffines, etc. Elles se présentaient comme des huiles épaisses verdâtres ou jaune brun qui se solidifiaient plus ou moins facilement et étaient douées d'une odeur très intense. Les essences dont il sera question plus loin ont été préparées en distillant dans un courant de vapeur les extraits purifiés et réunissant l'essence recueillie directement avec celle obtenue en épuisant par l'éther l'eau de distillation.

Essence d'extrait de violette.

Malgré les recherches classiques sur l'irone, le principe odorant de la racine d'iris, et la préparation de l'ionone du parfum artificiel de la violette, l'essence de fleurs de violette est encore très peu connue. Dans leur travail sur le parfum de la violette, Tiemann et Krüger (1) énoncent l'*hypothèse* que l'irone, l'ionone ou une modification optique des « cétones de la violette », serait le principe odorant de la fleur de violette et qu'ils n'auraient pas réussi à isoler le parfum naturel en quantité suffisante pour résoudre le problème. En effet, les solutions très étendues d'irone et d'ionone possèdent une odeur qui rappelle étonnamment celle de la violette.

L'extrait préparé au mois de mars 1903, en épuisant 1 000 kilogrammes environ de violettes fraîches par l'éther de pétrole, chassant le dissolvant et faisant dissoudre le résidu dans l'alcool, a été en partie distillé dans un courant de vapeur. Une petite quantité d'essence a passé directement (le résidu se solidifie en une masse cristalline) et une autre portion a été isolée en épuisant par l'éther l'eau de distillation. Les deux portions ont été réunies et le tout a été soumis à une nouvelle distillation, pour éliminer un reste de substances résineuses et de matières colorantes. L'essence d'extrait de violette, ainsi obtenue, présentait une huile légèrement colorée en jaune verdâtre et qui ne se solidifiait pas dans le mélange réfrigérant. 1 000 kilogrammes de fleurs n'ont fourni que 31 grammes d'essence qui avait les propriétés suivantes :

Densité à 15°, 0,920 ; rotation optique, + 104°15' à 17° ; indice d'acide, 10 ; indice d'éther, 37.

L'essence est soluble dans l'alcool et se colore en rouge intense par l'addition d'alcali. A remarquer

(1) *Berichte*, t. XXVI, p. 2675 ; *Moniteur scientifique*, **1893**.

la forte rotation droite de l'essence, qui dénote l'activité optique très accentuée du principe odorant (D'après Tiemann, la rotation optique de l'irone est de + 40°).

L'essence d'extrait de violette possède une odeur intense qui, à l'état concentré, ressemble peu à l'arome de la violette. Ce n'est qu'après forte dilution (1 pour 5 000 à 10 000) que le véritable parfum de la violette apparaît accompagné d'une odeur d'herbe qui ressemble à celle des feuilles de violette et qui provient du calice verdâtre de la fleur, tandis que les pétales violets sont le siège du parfum caractéristique.

Lorsqu'on sent la fleur fraîche, cette odeur accessoire est nettement perceptible, mais beaucoup moins que dans l'essence obtenue par extraction et suffisamment diluée, vu que le calice est masqué par les pétales relativement grands ; de plus, il est muni d'un enduit cireux qui retarde la volatilisation de la matière odorante

Comme les autres parfums, celui de la violette résulte de la présence simultanée de plusieurs matières odorantes parmi lesquelles la « cétone de la violette » devrait jouer un rôle important. La nature de ces matières odorantes étant encore inconnue, la parfumerie peut produire des parfums de violette assez réussis au moyen d'irone ou d'ionone ; mais pour avoir le véritable arome de la violette, il faut recourir au produit naturel.

De toutes les huiles essentielles susceptibles d'être utilisées dans la pratique, l'essence d'extrait de violette est la plus coûteuse. Pour obtenir un kilogramme d'essence, il faut en chiffres ronds, 33 000 kilogrammes de fleurs à raison de 3 francs le kilogramme. Par conséquent, rien que la matière première, revient à 100 000 francs environ par kilogramme d'essence. A cette somme énorme viennent encore s'ajouter des frais de fabrication très considérables. Malgré son prix exorbitant, cette essence de violette naturelle, ou l'extrait qui sert à sa préparation, trouve un emploi considérable en parfumerie.

Bien que le coût extrêmement élevé de l'essence m'impose une certaine réserve dans les recherches que j'ai instituées en vue d'élucider sa nature j'espère plus tard être à même d'apporter quelques contributions à l'étude de la composition de cet important produit et en particulier de celle de la « cétone de la violette ».

Essences d'extrait de fleurs d'oranger

Cette essence avait été préparée, il y a quelque temps. par Hesse et Zeitschel (1), au laboratoire de Heine et Cie au moyen d'extraits de fleurs d'oranger fraîches. Elle avait les propriétés suivantes :

Densité, 0,913 à 15° ; rotation optique — 2° ; indice de saponification 117,2 = 41 % d'éthers (exprimés en acétate de linalyle ; éther méthylique de l'acide anthranilique, 6,5 %).

Plus tard, une essence analogue a été obtenue au laboratoire de Schimmel et Cie. L'étude de cette essence y a été poussée plus loin. Propriétés :

Densité, 0,9293 à 15°; indice de saponification, 91,3 = 32 % d'éthers (exprimés en acétate de linalyle ; éther méthylique de l'acide anthranilique, 9,6 %).

En ce qui concerne la composition de cette essence, les recherches ont établi que celle-ci renferme de l'aldéhyde benzoïque, des terpènes (?), du linalool et son acétate, de l'éther méthylique de l'acide anthranilique, accompagné de petites quantités d'un corps basique, de l'alcool phényléthylique, du géraniol, du nitrile phénylacétylique (?), de l'indol, d'une substance azotée fusible à 158°, une cétone dont l'arome se rapproche de celui de la jasmone, et un alcool sesquiterpénique. A l'exception de l'aldéhyde benzoïque et de la « cétone », la présence de tous ces corps avait déjà été démontrée dans les essences obtenues par distillation des fleurs d'oranger.

Une essence, que j'ai obtenue en distillant un extrait alcoolisé de fleurs d'oranger (retiré en 1902, de 1 300 kilogrammes de fleurs fraîches), présentait une huile jaune rouge qui avait les propriétés suivantes :

Densité, 0,9245 à 15° ; rotation optique — 2°30' (tube de 100 millimètres), indice d'acide, 4 ; indice d'éthers, 102 = 38.70 % d'éthers (exprimés en acétate de linalyle ; éther méthylique de l'acide anthranilique, 6,90 % ; teneur réelle en acétate de linalyle (et autres acétates), 26,7 %. On voit que cette essence a des propriétés qui sont intermédiaires entre celles des produits qui viennent d'être mentionnés.

Le rendement obtenu a été de 600 grammes d'essence par 1 000 kilogrammes de fleurs d'oranger (Hesse et Zeitschel avaient obtenu 800 grammes). L'essence aussi bien que l'extrait présentaient un parfum beaucoup plus fin que les produits qui circulaient jusqu'à présent dans le commerce (essence de néroli, eau de fleurs d'oranger, etc.). Cette essence renfermait donc des substances qui manquaient aux produits du commerce.

Essence d'extrait de fleurs de réséda

Les propriétés de l'essence de la fleur de réséda sont encore également inconnues. Suivant Goldmeister et Hofmann (1), les fleurs de réséda fournissent par distillation dans la vapeur une essence de consistance solide et douée d'une forte odeur de réséda. Le rendement est de 0,002 %.

Par extraction de 600 kilogrammes de fleurs de réséda fraîches (Grasse, juin 1903) et purification ultérieure de l'extrait brut au moyen d'alcool, j'ai obtenu un produit épais et soluble dans l'alcool. Il était coloré en rouge et reproduisait très bien, surtout en solution alcoolique étendue, l'arome du réséda.

Par distillation de l'extrait dans un courant de vapeur et extraction de l'eau de distillation par l'éther, j'ai obtenu quelques centièmes d'une huile essentielle qui, en raison de sa coloration rouge, a été soumise à une nouvelle rectification dans un courant de vapeur. Dans cette opération, 60 % de l'essence ont été recueillies directement (les dernières portions distillées se prennent en une masse cristalline)

(1) *Die ætherischen Oele*, p. 545.

et 40 °/₀ par extraction de l'eau de distillation au moyen d'éther. Les deux portions réunies forment l'essence de fleurs de réséda. Rendement, 0,003 °/₀, soit 30 grammes par 1 000 kilogrammes de fleurs.

Propriétés : Huile jaune, non fluorescente, douée d'un fort arome de réséda, se solidifiant par le froid (probablement en raison de sa teneur en paraffines).

Densité, 0,961 à 15°; rotation optique, + 31°,20' à 17° (tube de 100 millimètres); indice d'acide, 16; indice d'éthers, 85°.

Traitée par la potasse alcoolique, l'essence prend une coloration rouge intense et dégage des bases volatiles sentant l'ammoniaque. L'essence renferme des quantités notables d'aldéhydes.

L'essence d'extrait de fleurs de réséda appartient aussi aux essences « coûteuses ». Pour en obtenir un kilogramme, il faut employer 33 000 kilogrammes de fleurs valant 37 500 francs environ. Mais malgré son prix très élevé, cette essence sera utilisée avec avantage pour la production d'arome de réséda fin, grâce à l'extrême intensité de son odeur.

Essences d'extraits de rose

Essence d'extrait de rose française. — L'essence a été obtenue comme il a été décrit plus haut par extraction de 8 000 kilogrammes de fleurs fraîches (juin 1902, à Grasse). Rendement, 0,52 °/₀, soit 520 grammes par 1 000 kilogrammes de fleurs.

Propriétés : coloration jaune rougeâtre, point de solidification, 5 à 7° (en raison de l'emploi d'alcool pour la purification de l'essence, celle-ci ne contenait que de très petites quantités de paraffines solubles dans l'alcool). Densité, 0,967 à 15° ; rotation optique — 1,55° à 17° (tube de 100 millimètres) ; indice d'acide, 5,5 ; indice d'éther, 4,6 = 1,6 °/₀ d'éthers (exprimés en acétate de géranyle) ; indice d'acétyle, 295.

Pour déterminer la teneur de l'essence en alcools primaires, 20 grammes d'essence ont été chauffés au bain-marie avec 25 grammes d'anhydride phtalique et 25 grammes de benzine pendant 2 heures. Le produit de la réaction a été agité avec une solution de carbonate de soude, étendu d'eau de manière à former un litre et 1/2 et épuisé par l'éther tant que celui-ci extrayait encore des parfums Les phtalates ainsi purifiés ont été décomposés par l'acide sulfurique étendu, et les éthers acides de l'acide phtalique précipités ont été épuisés par l'éther, saponifiés par la potasse alcoolique, et les alcools primaires mis en liberté ont été rectifiés par distillation dans un courant de vapeur (l'eau de distillation a été épuisée par l'éther). (Obtenu 75 à 80 °/₀ d'alcools primaires). Soumis à une distillation réitérée dans la vapeur d'eau, ceux-ci se laissent décomposer en 75 °/₀ d'alcool phényléthylique et 25 °/₀ environ d'un mélange de géraniol, de nérol et de citronnellol. L'alcool phényléthylique reste dissous dans la portion distillée aqueuse et est retiré par extraction à l'éther après addition de soude caustique. Les alcools primaires, étant peu solubles dans l'eau, sont recueillis directement.

L'essence d'extrait de rose renferme par conséquent 20 °/₀ environ d'alcools aliphatiques terpéniques (géraniol, nérol, citronellol) et 60 °/₀ d'alcool phényléthylique, c'est-à-dire une proportion plus grande d'alcool aromatique que ne renfermait l'essence préparée par Rojahn et moi, à partir d'un extrait fourni par M. L. Pillet (25 °/₀). Cet extrait ne semble donc avoir été un produit d'extraction normal des fleurs de rose françaises, supposition que la teneur élevée en alcool phényléthylique de l'essence de rose allemande semble confirmer indirectement.

L'essence d'extrait de rose française se distingue par un arome de rose particulier et extrêmement agréable qui est peut-être dû en partie à l'odeur spéciale de la rose française, mais c'est à la perfection de la méthode d'extraction qu'il faut attribuer la haute qualité de l'essence française.

Essence de rose allemande. — A titre de comparaison et pour obtenir quelques données sur les propriétés de l'essence d'extrait allemande, j'ai épuisé 45 kilogrammes de roses fraîches provenant des plantages de M. Schele (domaine de Schladebach, près Meresburg) et soumis l'extrait au traitement décrit plus haut en vue d'isoler l'essence. Rendement, 1,07 °/₀. Propriétés : huile jaune d'or ; point de solidification, 12° (commence à cristalliser vers 18°); densité, 0,984 à 19°; rotation optique + 0°9' à 17° ; indice d'acide, 3 ; indice d'éthers, 4 = 1,4 °/₀ d'éthers (exprimés en acétate de géranyle); indice d'acétyle, 313,5 ; teneur en alcool phényléthylique, 75 °/₀ environ ; teneur en alcools aliphatiques primaires 15 °/₀. L'essence allemande renferme par conséquent, encore plus d'alcool éthylphénylique que l'essence française. Elle reproduit très fidèlement le parfum des roses cultivées dans ce pays et est susceptible d'être employée en parfumerie.

Essence d'extrait de fleurs de jasmin

La récolte de jasmin dure, à Grasse, du mois de juillet jusqu'au mois d'octobre. 2 000 kilogrammes de fleurs faisant partie de la première moitié de la récolte ont été épuisés par l'éther de pétrole, et l'extrait brut a été purifié au moyen d'alcool. Une certaine quantité de cet extrait purifié a été soumise à la distillation dans un courant de vapeur. L'essence recueillie directement et celle obtenue en épuisant l'eau de distillation par l'éther ont été réunies et examinées. Rendement, 0,077 °/₀, soit 770 grammes d'essence par 1 000 kilogrammes de fleurs.

Propriétés : huile jaune rougeâtre et douée d'un arome de jasmin plus naturel et plus fin que l'essence retirée des pommades de jasmin.

Densité, 0,9955 à 15° ; rotation optique — 1° (tube de 100 millimètres) ; indice d'acide, 2,5 ; indice d'éthers, 190 = 51 °/₀ d'éthers exprimés en acétate de benzyle.

Un autre extrait, fait avec 1 800 kilogrammes de fleurs de jasmin de la seconde moitié de la récolte, a fourni une essence possédant des propriétés quelque peu différentes :

Densité, 0,967 à 15° ; rotation optique gauche non susceptible d'être déterminée exactement ; indice d'acide, 3,5 ; indice d'éther, 161,50 = 43,3 °/₀ d'acétate de benzyle. Rendement, 718 grammes par 1 000 kilogrammes de fleurs.

L'essence d'extrait de jasmin montre, même en solution alcoolique, une fluorescence bleuâtre parfaitement perceptible. Elle renferme des quantités relativement grandes d'*indol*. Pour déceler la présence de celui-ci, 5 à 10 gouttes d'essence ont été traitées, sur un verre de montre, par une solution saturée d'acide picrique dans la benzine. Le mélange s'est coloré en jaune rouge et au bout de quelques minutes il a laissé déposer des aiguilles rouge brique de picrate d'indol. Celles-ci ont été purifiées au moyen d'éther de pétrole et décomposées par une solution chaude de soude. La présence d'indol s'est manifestée par son odeur caractéristique. En épuisant la solution de soude par l'éther et faisant évaporer la solution éthérée, l'indol s'est déposé en petits cristaux blancs.

En soumettant l'essence d'extrait de jasmin à la distillation fractionnée dans le vide, on a obtenu une fraction bouillant entre 100 et 125° (5 millimètres de pression) et qui montrait en solution alcoolique une forte fluorescence (ce qui dénotait la présence de l'éther méthylique de l'acide anthranilique). Traitée par l'acide picrique en solution benzénique, cette fraction a fourni une quantité considérable de picrate d'indol.

En se basant sur ces résultats qui ont été obtenus avec des matériaux considérables et qui ont été confirmés par l'étude des extraits de jasmin préparés spécialement par la maison Schmoller et Bompard (automne 1902), on peut conclure avec certitude que l'*indol est une partie constitutive normale de la fleur de jasmin vivante.*

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus par Hesse dans une série très étendue de recherches, on constate quelques différences remarquables. Ce chimiste a obtenu des essences *exemptes d'indol* en soumettant à la distillation des fleurs de jasmin fraîches ou fanées et des fleurs résiduaires de l'enfleurage (voir le mémoire de Hesse dans la même livraison du *Moniteur*). De même l'examen de différentes essences d'extraits de jasmin, et surtout du « jasmin pur » de L. Pillet, a révélé qu'elles renfermaient tout au plus des traces d'indol, tandis que les essences obtenues au moyen de pommades de jasmin renfermaient des quantités considérables d'indol.

Hesse en a tiré la conclusion que l'indol ne préexiste pas dans la fleur de jasmin, mais constitue, soit un produit de décomposition de l'albumine végétale, soit une portion de l'arome *exhalé* par les fleurs.

Malheureusement, je ne suis pas à même pour le moment d'expliquer la raison de ces divergences d'observation en ce qui concerne la présence d'indol dans la fleur de jasmin. Il n'est pas impossible qu'il existe des fleurs de jasmin, chez lesquelles, pour des causes inconnues, la formation d'indol est minime et que des fleurs de cette sorte aient été employées par Hesse pour ses recherches.

A remarquer aussi la teneur élevée en essence des fleurs de jasmin que j'ai employées (750 grammes par 1000 kilogrammes de fleurs contre 200 grammes trouvés par Hesse), soit directement, soit dans le jasmin pur de Pillet. Il en résulte que l'enfleurage n'est pas aussi avantageux, en comparaison de l'extraction des fleurs fraîches, que ne l'avait indiqué Hesse.

Il sera d'un grand intérêt pratique et théorique d'instituer des recherches comparées sur la composition des essences d'extraits de jasmin et de pommades de jasmin en vue de déterminer quels sont les parfums qui prennent naissance dans l'enfleurage des fleurs de jasmin. La différence entre ces deux essences se manifeste non seulement dans l'arome, mais encore dans leurs propriétés physiques. C'est ainsi, par exemple, que l'essence de pommade dévie le plan de polarisation à droite, tandis que l'essence d'extrait le dévie à gauche.

Des recherches ont été commencées dans cette voie au laboratoire de Hesse et Cie, où, comme on sait, Hesse avait exécuté ses recherches. Les résultats obtenus seront publiés plus tard.

Essence d'extrait de cassis

Les propriétés de cette essence sont également inconnues. L'essence obtenue en purifiant par l'alcool l'extrait préparé aux mois d'octobre-décembre 1903 avec 1 000 kilogrammes de fleurs fraîches d'acacia (Acacia farnesiana) ressemblait, après rectification, à l'essence de rose. A 21°, elle a laissé déposer de petites aiguilles plates de paraffine (?) et s'est solidifiée complètement entre 18 et 19°. Elle ne montre pas de fluorescence en solution alcoolique. Propriétés :

Densité, 1,040 à 27° ; rotation optique, — 0°,40' à 25° (tube de 100 millimètres) ; indice d'acide 42,50 (= 10,3 °/₀ d'acide salicylique) ; indices d'éthers, 114 = 30,90 °/₀ d'éthers exprimés en éther méthylique de l'acide salicylique.

1 000 kilogrammes de fleurs ont fourni 840 grammes d'essence qui reproduisait très bien l'arome de la fleur d'acacia.

La nature de la plupart des parfums fournis par la fleur d'acacia farnesiana a déjà été établie par Walbaum, qui y a trouvé les corps suivants : aldéhyde benzoïque, acide salicylique et son éther méthylique, alcool benzylique, aldéhyde décylique et une cétone à odeur de violette. Schimmel et Cie ont trouvé en outre de l'aldéhyde cuminique et aussi du géraniol et du linalool.

Au laboratoire de la maison Haarmann et Reiner, on a isolé un alcool sesquiterpénique, le « farnesol » qui existe dans l'essence de musc et dans l'essence de tilleul.

En dehors des extraits employés pour la production des essences décrites plus haut, on fabrique à Grasse d'autres extraits peu employés en parfumerie. Je m'attacherai à isoler les essences contenues dans ces extraits et à les étudier de plus près.

FERMENTATIONS

Sur les enzymes de la betterave.

Par MM. J. Stoklasa, J. Jelinck et E. Vitek.

(*Zeitschrift für Zuck. Ind. in Böhmen*, XXVIII, 233.)

Première partie

Nous avons déjà pu montrer la respiration anaérobie de la betterave, et constater qu'elle est identique à la fermentation alcoolique, comme transformation.

De même que pour la fermentation alcoolique, nous avons comme produits principaux de la respiration anaérobie, l'acide carbonique et l'alcool éthylique, et dans la même proportion que pour la fermentation ; les produits accessoires existent également en quantité insignifiante.

Il est vraisemblable, d'après cela, que le saccharose, aliment de réserve de la racine, doit être d'abord inverti en glucose et fructose, ces hexoses étant ensuite transformées en alcool et acide carbonique, par un processus répondant à celui de la fermentation alcoolique.

L'invertase de la betterave.

Il était à prévoir que l'hydrolyse du saccharose était opérée par une invertase, enzyme dont la présence a été constatée déjà souvent dans les végétaux ; elle a été montrée pour les végétaux inférieurs, ferments ou moisissures par Hansen, E. Fischer, P. Lindner, Thierfelder, Fernbach, Went, etc., pour les plantes supérieures par Kjeldahl, pour les organes des graminées par O'Sullivan, etc.

On constate bien l'existence de sucre inverti en quantité variable dans la betterave. Nous avons employé dans la recherche de l'invertase la méthode connue.

Isolement de l'invertase. — Les racines (10 kilogrammes) préalablement lavées dans une solution de sublimé à 0,5 % sont laissées pendant 14 jours dans l'eau stérilisée dans une atmosphère d'hydrogène ; ensuite les racines sont lavées, réduites en pulpe fine, et celle-ci passée à la presse hydraulique, sous 50 kilogrammes de pression ; le jus est additionné d'alcool jusqu'à obtenir un titre de 60 % ; après 2 heures de repos, le précipité est filtré, lavé à l'alcool absolu, puis séché au vide.

La matière sèche ainsi obtenue, est macérée 24 heures dans l'eau chloroformée, et passée sur un linge. 20 centimètres cubes du liquide trouble contenant éventuellement l'invertase sont ajoutés à 100 centimètres cubes à 5 % de saccharose ; on prend de suite la polarisation (30 centimètres cubes de liquide, 1 centimètre cube sous-acétate de plomb), puis on laisse en contact 48 heures à 30°. On constate qualitativement une baisse de polarisation et la présence de sucre réducteur.

On procède ensuite quantitativement : Dans 2 ballons de 100 centimètres cubes on met 25 centimètres cubes solubles de saccharose à 10 % et 5 centimètres cubes de la solution d'invertase. L'un des ballons est porté 30 minutes dans l'eau bouillante, afin de servir de témoin ; dans chaque ballon on met 2 % de chloroforme et maintient 16 heures à 25°, après ce temps, le chloroforme est éliminé par le bain-marie, puis le liquide déféqué, amené à 100 centimètres cubes, est filtré.

25 centimètres cubes de liquide donnent comme cuivre réduit :

Liquide bouilli	12,2 milligrammes
» non bouilli	101,4 »

Soit 9 fois plus.

On opère ensuite avec le jus obtenu sous une pression de 350 kilogrammes de betteraves qui ont subi une période de respiration anaérobie.

Le précipité alcoolique, de ce jus, séché dans le vide et provenant de 5 litres est macéré dans 100 centimètres cubes d'eau stérile ; 50 centimètres cubes sont ajoutés à 100 centimètres cubes de solution de de saccharose stérilisée ; les 50 centimètres cubes restant sont chauffés 10 heures à 100°, puis ajoutés aussi à 100 centimètres cubes de saccharose à 5 %. Les deux ballons sont maintenus à 25° pendant 24 heures. Le liquide non chauffé montre une notable réduction du Fehling et de la glucosazone, le témoin ne fournissant que des traces de réduction ou d'osazone.

De là nous pouvons déduire l'existence de l'invertase dans la betterave ; elle se manifeste encore plus nettement dans l'isolement de la zymase, toujours accompagnée d'invertase ; le sucre est hydrolysé et changé en alcool et acide carbonique, naturellement en présence d'antiseptiques (1 % toluol ou 0,6 % thymol). L'hydrolyse du saccharose se fait seulement par les enzymes en l'absence complète de bactéries.

La zymase de la betterave.

Il y a maintenant 9 ans que Ed. Buchner a montré la possibilité de la fermentation alcoolique sans cellule de levure ; cette découverte a été contestée d'abord, par divers auteurs, notamment par Stavenhagen ; aujourd'hui, elle peut donner des éclaircissements précieux pour les phénomènes de désassimilation dans le règne végétal.

Delbruck, Will, Lange, Wrobleski, Albert, Mazé ont isolé la zymase soit de la levure, soit de ferments (Mazé) et confirmé les observations de Buchner. Wrobleski caractérise la zymase dans les formes suivantes : « En tenant compte de ce fait, que l'indépendance de la zymase et du protoplasma n'est pas absolument démontrée, les propriétés actuellement connues tendent à la différencier des enzymes.

C'est un ferment, mais non un enzyme, et elle représente un troisième groupe de catalyseurs, très voisins des éléments morphologiques du protoplasma ».

D'après de nouvelles recherches, on ne peut guère douter que la zymase soit un véritable enzyme. Dans nos études préliminaires sur la respiration anaérobie des plantes, nous avons trouvé un enzyme analogue à la zymase de Buchner, aussi bien pour la vie aérobie que pour l'anaérobie dans les betteraves, les pommes de terre, les grains, les fruits comme les : citron, pomme, poire, etc. Nous avons vu aussi que le pouvoir fermentatif des diverses parties des fruits ou des grains était très variable, et paraissait dépendre des proportions relatives d'albuminoïdes et d'hydrates de carbone.

La dénitrification, phénomène bactérien, semble devoir être aussi attribuée à un enzyme analogue à la zymase, dans la cellule des bactéries L'alcool éthylique, dont la quantité dépend de l'énergie fermentative des bactéries, réagit sur l'acide nitreux d'après l'équation :

$$C^2H^5OH + 2\,Az^2O^3 = 2\,CO^2 + 4\,Az + 3\,H^2O.$$

Beaucoup de bactéries réduisent les nitrates à l'état de nitrites par l'hydrogène naissant et les nitrites sont ensuite transformés en azote libre, par l'action de l'alcool.

Buchner et Wrobleski ont observé que dans la fermentation alcoolique de la levure, les nitrites donnaient naissance à de l'azote libre, et considéraient le suc de levure comme dénitrifiant. Ces deux auteurs pensaient que la réduction des nitrites était due aux sels ammoniacaux, aux amides primaires ou aux amides, lesquels, d'après Marpmann mettent en liberté l'azote de l'acide nitreux.

Nous avons montré en diverses publications (Sloklasa et Vitek. *Zentralblatt für Bactériologie*, **1901**) qu'aux concentrations répondant à la dénitrification, ces réactions ne se produisaient point. Par exemple, dans un bouillon contenant 2 à 4 grammes par litre de nitrate d'ammonium, des disaccharides et des sels d'acide organique, le Bacillus Hartlebii fermente le saccharose, le maltose, réduit le nitrate d'ammonium d'abord à l'état de nitrite puis à celui d'azote, sans que l'ammoniaque, qu'on retrouve combinée aux acides organiques, ait varié.

Nous avons cherché à isoler l'enzyme analogue à la zymase dans le jus de betteraves, après une période de transformation anaérobie.

Macfadyen, Morris et Rowland observaient une autofermentation du suc de levure. De même, nous avons vu le dégagement de gaz carbonique se produire dans un jus de betterave, extrait sous des pressions de 100 à 400 atmosphères et contenant 2 grammes de méta-arsénite de potasse par 100 centimètres cubes. la fermentation devenait plus énergique quand on ajoutait au jus du glucose environ 5 grammes pour 100 centimètres cubes. Ce phénomène nous a conduit à étudier l'autofermentation après une période de vie anaérobie.

1re *expérience.* — 10 kilogrammes de betteraves stérilisés dans une solution de sublimé à 0,5 °/0 sont laissés dans l'eau stérilisée et dans une atmosphère d'hydrogène souvent renouvelée ; ce renouvellement était nécessaire parce qu'au bout de 24 heures, la fermentation devenait intense et donnait lieu à une forte mousse. Au bout de 14 jours, les betteraves, réduites en pulpe fine, sont pressées à 100 atmosphères et le résidu pressé ensuite à 400 atmosphères. Le jus obtenu est passé sur une toile et divisé en portions de 500 centimètres cubes, placées avec 10 grammes de méta-arsénite dans des cylindres stérilisés disposés comme pour l'étude de la respiration anaérobie.

On fait passer dans ce cylindre tous les jours un courant d'hydrogène et on détermine la quantité de gaz carbonique, la température était de 20 à 22°. On trouve pour le gaz carbonique dégagé :

	Jus à 100 atmosphères	Jus à 400 atmosphères
1er jour	32 milligrammes	0
2e »	30,4 »	47,8
3e »	27,0 »	15,1
4e »	5,0 »	5,5
5e »	23,1 »	26,6
6e »	49,6 »	9,3
Total	167,1	104,6
Gaz carbonique resté dissous	111,6	
Total	278,7	
Au début de l'essai	100,0 de gaz carbonique dissous	
	178,7 » » formé	
Alcool dans 500 c. c.	1549,4 milligrammes. Jus à 100 atmosph. au début	
» » » »	1669,2 » » » » à la fin	
	119,8 alcool formé	

De ce résultat, on déduit que la force fermentative est sensiblement la même que l'on opère avec une pression de 100 ou de 400 atmosphères. En outre, on a vérifié que le liquide était stérile à la fin de l'essai.

2° *Expérience.* — On emploie le jus de betterave préparé comme ci-dessus, mais après une période de vie *aérobie.* Sur un échantillon on dose le gaz carbonique et l'alcool, le reste est réparti dans 3 cylindres contenant chacun 500 centimètres cubes ou 516 grammes de jus. Le cylindre I reçoit 53 milligrammes de sublimé, le cylindre II, 5,16 gr. toluol, le cylindre III 10 grammes, de méta-arsenite de potasse. On opère à 18-20° et avec un courant d'air privé de gaz carbonique, ayant une vitesse d'environ 5 litres à l'heure. Les poids de gaz carbonique trouvés par 24 heures sont les suivants en milligrammes.

Jours	Sublimé	Toluol	Méta-arsénite
1	31,1	25,0	30,0
2	8,6	12,3	33,5
3	6,9	15,6	22,3
4	11,1	10,7	13,8
5	13,3	16,4	19,2
6	11,8	13,7	18,9
7	9,3	23,5	13,4
8	15,3	18,7	23,9
9	24,5	15,7	16,4
10	30,6	10,4	11,1
11	30,5	—	10,0
12	31,1	—	17,5
13	29,7	—	24,5
14	23,3	—	26,9
Total. . . .	277,1 en 14 jours	162,0 en 10 jours	281,4 en 10 jours

Acide carbonique dissous à la fin, déduction de la quantité initiale :

Avec sublimé 210,6
» toluol 148,4
» méta-arsénite 273,0

Soit comme gaz carbonique formé au total :

Avec sublimé 487,7
» toluol 310,4
» méta-arsénite 554,4

Comme alcool avant l'essai, on avait pour 500 centimètres cubes 624 milligrammes et à la fin de l'expérience 2163,4 mgr. pour sublimé et 1124,4 pour le méta-arsénite. Le bilan de transformation donne donc :

	CO^2	C^2H^5OH
Sublimé	487,7 milligrammes	1539,4 milligrammes
Toluol.	310,4 »	non dosé
Méta-arsénite	554,4 »	497,4 »

Le dégagement de gaz carbonique était visible par quelques mousses à la surface, et les essais ont été conduits avec l'asepsie la plus rigoureuse. La dose de gaz carbonique produit, s'abaisse subitement à quelques milligrammes et en 14 jours, la transformation est terminée (1).

Si nous comparons l'intensité du dégagement de gaz carbonique dans le jus avec la respiration de la betterave, nous voyons que 500 grammes de racine donnent à 18-20° 5 à 6 milligrammes de gaz carbonique 500 centimètres cubes de jus dégagent 1,4 à 1,6 mgr. par heure. Mais il faut remarquer que le jus employé ne répond pas comme concentration au jus contenu dans la racine, et qu'il était dilué avec l'eau que la betterave avait absorbée en restant immergée 10 à 14 jours et qu'une partie du sucre s'était diffusée.

D'autre part, dans la betterave, il se forme constamment de nouvelle zymase ; ce qui n'a pas lieu quand on opère avec le jus. Nous insistons sur ce fait que les expériences citées ont été effectuées en l'absence totale de bactéries. Une infection légère n'a été observée que dans trois cas.

Fermentation du jus de betterave après filtration au Chamberland.

Buchner, Macfadyen, Morris et Rowland ont signalé que la filtration du suc de levure sur Chamberland entravait l'autofermentation et Wrobleski a constaté que cette filtration empêchait la fermentation du sucre.

Nous avons passé au filtre Chamberland un jus extrait par pression de 400 atmosphères. En même temps une autre portion était filtrée au sable et une dernière conservée comme témoin. Chaque portion comprenait 500 centimètres cubes, recevait 10 grammes de méta-arsénite de potasse et restait à 23-25° avec un courant d'air de 5 litres à l'heure passant 1 heure sur 24.

On a obtenu comme dégagements de gaz carbonique.

Heures	Chamberland	Sable stérile	Non titré
24	32 milligrammes	52 milligrammes	68 milligrammes
48	33 »	41 »	94 »
96	22 »	20 »	73 »
120	14 »	58 »	28 »
144	13 »	47 »	34 »
Total en 6 jours. . . .	114 milligrammes	218 milligrammes	297 milligrammes

(1) Le tableau précédent montre bien une réduction de gaz carbonique dégagé par 24 heures, mais vers le 7e jour pour le sublimé et le 11e jour pour l'arsénite, tandis que les derniers jours fournirent les doses les plus fortes de la série ; cela semblerait indiquer que la transformation était loin d'être terminée ou bien alors que quelqu'autre cause intervenait (N. du Trad).

La filtration sur sable a donc réduit un peu l'action, et celle-ci a été fortement déprimée par le passage au Chamberland ; il est d'ailleurs connu que la zymase dialyse difficilement et que le filtre Chamberland en retient une partie au moins.

De ces diverses expériences, il résulte que dans la respiration anaérobie de la betterave, il se dégage en abondance des bulles de gaz carbonique, au contact des racines Au contraire, le liquide clair dans lequel les racines avaient trempé, en présence d'antiseptiques comme le méta-arsénite de potasse, le sublimé, le toluol, le thymol, ne montre pas de fermentation, le dégagement de gaz carbonique y est insignifiant.

La fermentation anaérobie se produit donc exclusivement dans l'intérieur de la racine, et nous n'avons jamais pu rencontrer de zymase dans le liquide où les racines avaient fermenté. La zymase de la betterave n'est pas diffusible à travers la membrane cellulaire.

Notre enzyme paraît comme celui de la levure, un colloïde, peu soluble dans l'eau, l'hydrolyse du saccharose et le dégagement de gaz carbonique sont des phénomènes intra-cellulaires et la zymase ne peut être extraite qu'en brisant la paroi des cellules.

Dans une prochaine communication, nous indiquerons la séparation de la zymase de la betterave à l'état sec.

Progrès dans la chimie des industries de la fermentation pendant les trois dernières années.

Par **M. O. Mohr**.

(*Zeits. für angew. Chemie*, **1904**, p. 10.)

On désignait autrefois sous ce nom d'industries de la fermentation, les industries qui utilisaient l'activité de micro-organismes pour produire une transformation chimique ; cette définition s'est trouvée modifiée, car actuellement le caractère d'une industrie des fermentations est l'utilisation industrielle des actions enzymotiques et si, encore aujourd'hui, les ferments jouent le rôle principal dans les industries, c'est qu'ils constituent la source d'enzymes la meilleure et la plus économique. Il faut donc dans les progrès des industries de la fermentation, accorder une large place aux progrès réalisés dans la chimie des enzymes, une grande valeur, dans cette direction doit être attribuée à de nombreux travaux ayant pour but de mieux faire connaître le mode d'action propre des enzymes.

Les considérations sur les « vibrations moléculaires » suffisantes pour les réactions chimiques, ne pouvaient éclaircir les actions enzymatiques et de telles hypothèses, non susceptibles d'une vérification expérimentale quelconque, gênent les recherches, bien loin de les favoriser. Au contraire, la conception d'une analogie, entre les actions enzymatiques et les phénomènes catalytiques observés pour des substances simples, organiques ou minérales a été très fructueuse et elle a été émise, la première fois par Berzelius ; les recherches suggérées par cette conception ne touchent pas, en général, le problème de l'action chimique des enzymes, mais les questions délicates de la cinétique de ces actions.

Le mécanisme chimique a fait l'objet d'un travail de Hanriot (*C. R.* CXXXII, p. 145, 212, 842) ; il en résulte que l'action lipolytique du sang, répond à ce que l'enzyme lipase sépare de la matière grasse une trace d'acide gras, et forme avec celui-ci une combinaison, aisément décomposable. Hanriot s'appuie pour cela sur ce fait qu'une addition d'acide gras détruit l'action lipolytique, tandis que la glycérine est sans effet nocif, et que l'action nocive des acides disparaît après neutralisation ; il a constaté, en outre, que les oxydes des métaux dont les sels sont facilement hydrolysés, comme fer, aluminium, zirconium, ont aussi une faible action lipolytique.

Parmi les travaux ayant trait à la cinétique. il faut citer d'abord ceux qui touchent à l'inversion du saccharose. Henri (*Zeits. physik. Chem.*, XXXIX, p. 194) a montré que la vitesse de l'inversion du saccharose par le sucrose de la levure devait être représentée par la formule :

$$a\varphi = \left[K^1\left(1 + \frac{x}{a}\right)\right](a - x)$$

dans laquelle, a est la concentration initiale en saccharose, x, la quantité de sucre invertie au temps t.

Cela signifie que l'inverti formé exerce une action accélératrice sur l'inversion ultérieure.

La même thèse a été soutenue par A. T. Brown (*Chem. Soc. Proc.*, XVIII, p. 41), à la suite de ses expériences ; il confirme cette observation antérieure, qu'en éliminant l'accumulation perturbatrice des produits d'inversion, la courbe d'inversion se rapproche d'une droite ; il est porté à admettre que cette non vérification de la loi des masses, doit être attribuée à la nécessité d'introduire le temps comme facteur dans l'équation, l'ouverture formant peut-être avec la saccharose une combinaison complexe, dont le dédoublement exige un certain temps.

H. T. Brown et Glendinning (*Chem. Soc. Pr.*, XVIII, p. 43) ont étudié l'hydrolyse de l'amidon au point de vue cinétique, et ils trouvent que la loi de la réaction est la même que celle indiquée par Henri pour la sucrase ; ces auteurs font remarquer que, jusqu'à une hydrolyse de 30-40 %, la courbe représentative de la saccharification est à peu près une droite, et qu'elle devient une courbe logarithmique ; cette observation n'est pas nouvelle ; c'est sur elle que Kjeldahl a basé sa loi de proportionnalité pour l'action diastasique et plus tard, Mohr (*Ber.* XXXV, p. 1026) a montré que jusqu'à ce degré l'hydrolyse de l'amidon se fait très facilement. Un travail de Anderson (*Trav. chim. des Pays-Bas*, XXII, p. 78), s'occupe de la cinétique de la fermentation, et indique une notable élévation, par rapport aux constantes calculées pour une réaction mono-moléculaire.

On peut rattacher à ces travaux un grand nombre de recherches relatives aux phénomènes de réversion par les enzymes. Si l'action enzymatique n'est pas autre chose qu'une catalyse, il en résulte de là, la nécessité d'un pouvoir synthétique, mais à condition d'admettre que l'enzyme n'est pas capable d'effectuer une séparation totale, et qu'il existe, au contraire, un équilibre entre le corps et ses produits de décomposition.

Ce cas est réalisé pour la décomposition des éthers, pour lequel un équilibre s'établit entre l'alcool, l'éther et l'acide libre. Kastle et Lœwenhart (*Am. Chem. Journ.*, XXIV, p. 491) montrent que la lipase d'origine animale, capable de dédoubler quantitativement le butyrate d'éthyle, est aussi en état de créer cet éther avec une certaine vitesse, quand elle se trouve en présence de l'alcool et de l'acide en solution aqueuse. Mohr (*Woch. für Brauerei*, XIX, p. 588) a pu confirmer et étendre cette affirmation. Quel que soit l'intérêt que présente de telles recherches au point de vue scientifique pur, l'attention du chimiste des industries de la fermentation se porte plutôt sur d'autres réversions, notamment celle des hydrates de carbone. Grüss (*Woch. für Brauerei*, XVI, p. 624) montrait qu'à la touraille, une partie des sucres formés pendant la germination était changée de nouveau en amidon ; le même auteur (*Woch. für Brauerei*, XVI, p. 409) a constaté, en outre, que dans l'endosperme de l'orge en germination, il se formait du maltose sous l'influence de la diastase, mais que ce sucre est ensuite changé en saccharose qui émigre vers l'embryon. Cette remarque prouve simplement que le maltose subit une décomposition ultérieure et que le saccharose est un produit de synthèse.

Il y a peu de probabilité que nous puissions trouver pour les hydrates de carbone une action réversive aussi simple que celle observée par exemple pour les éthers, même si le dédoublement est limité, comme c'est le cas pour la saccharification de l'amidon, quand l'action de l'amylase s'interrompt, on trouve sensiblement dans le liquide saccharifié 20 $^0/_0$ de dextrine et 80 $^0/_0$ de maltose ; il n'est guère vraisemblable que dans une solution de maltose pur, on puisse condenser 20 $^0/_0$ de ce sucre à l'état de dextrine, parce que ce rapport maltose à dextrine n'est pas un véritable équilibre ; très probablement le travail de l'amylase est interrompu, parce qu'il se produit dans la solution des modifications d'ordre chimique ou physique ; Bredig (*Ergebnisse der Physiologie*, I, Abth., **1902**, p. 196) a signalé la possibilité de telles modifications. En fait, on n'a jamais pu constater jusqu'ici de véritable réversion d'hydrate de carbone, c'est-à-dire reconstituer par l'action synthétique d'un enzyme, le même hydrate de carbone que l'enzyme dédouble. La seule observation de ce genre a été faite par Cremer (*Ber.*, XXXII, p. 2062) cet auteur observe qu'en abandonnant à lui-même du suc de levure, le glycogène disparaît d'abord, puis réapparaît au bout de 12 à 24 heures.

Tous les essais de réversion de sucres ont fourni, dans les cas favorables, des hydrates de carbone autres que ceux d'où l'on partait. Hiel (*Chem. Soc.*, LXXIII, 634) avait, il est vrai, indiqué la formation synthétique de maltose, en partant de glucose, par la maltose de la levure, mais Emmerling (*Ber.*, XXXIV, p. 600) en reproduisant cette expérience, arrive à de l'isomaltose et Hiel lui-même dans un nouveau travail (*Chem. Soc.*, **1903**, p. 578), indique comme produits de la maltose sur le glucose, deux bioses, dont la plus grande partie serait un nouveau sucre, nommé revertose et la vraie nature du reste n'est pas déterminée avec certitude. Fischer et Armstrong (*Ber.*, XXXV, p. 3144) en faisant agir la lactase sur un mélange de glucose et de galactose, ont obtenu non la lactose, mais un isomère, l'isolactose.

Si nous considérons maintenant en particulier les enzymes, intéressant les industries de la fermentation, la première place revient sans conteste aux diastases formant les acides lactique et acétique. Büchner et Meisenheimer (*Ber.*, XXXVI, p. 634) ont montré que les acides acétique et lactique, pouvaient se former en l'absence de cellule vivante. Un ferment lactique, le Bacillus Delbrucki-Leichmann, en culture pure, a été séparé par turbinage du liquide de culture, puis changé en forme durable par l'acétone, enfin broyé avec du sable quartzeux. Cette matière mise en contact avec une solution de saccharose avec les précautions aseptiques voulues donne en présence de carbonate de calcium, du lactate de chaux, caractérisé nettement par sa transformation en lactate de zinc. On a procédé de même pour la formation d'acide acétique, mais en faisant passer un courant d'air dans le liquide et on a pu isoler de l'acétate d'argent. Les quantités d'acides produites sont très petites, savoir 1,1 gr. acide lactique en partant de 6,5 gr. de bactéries sous forme durable, et 0,4 gr. acide acétique avec 8,5 gr. de bactéries acétiques. Cette faible activité pourrait être rapportée à une destruction plus facile de ces enzymes, moins simples que les agents hydrolysants, destruction provoquée par d'autres actions que celle de la diastase protéolytique.

A peu près au même moment Herzog (*Zeits. f. physiologische Chemie*, XXXVII, p. 381) établissait la possibilité de réaliser une fermentation lactique, indépendamment de la cellule vivante. Une culture pure de Bact. acidi lactici (Hempe) a été tuée par l'alcool méthylique à zéro, puis mise sous forme durable par l'éther ; celle-ci fournit dans une solution de lactose, de l'acide lactique caractérisé comme lactate cobalto-barytique.

A côté de ces recherches qui font tomber le dernier argument de la théorie vitaliste de la fermentation, la zymase possède encore un intérêt. Büchner (*Ber.*, XXXIII, 3307 et 3311) a pu préparer un suc de levure actif sur des cellules chauffées à 110° et sûrement tuées. Avec la collaboration de R. et W. Albert, il a constaté qu'en tuant les cellules vivantes par un mélange d'alcool et d'éther, les enzymes n'étaient pas affaiblis, de sorte que l'on obtenait une levure durable et capable de fermenter. Ce procédé a été ensuite modifié, en employant l'acétone et il a été sous cette dernière forme publié sous le nom de Albert, Buchner et Raph. (*Ber.*, XXXV, p. 2376).

Dans la fermentation alcoolique sans cellules de levure, on obtient aussi comme produits accessoires principaux, la glycérine et l'acide succinique, c'est ce qu'ont montré Buchner et Raph. (*Ber.*, XXXIV, p. 1523) et les doses sont des minima, savoir 0,5 de glycérine et 0,3 d'acide succinique $^0/_0$ de sucre fermenté ; on ne sait pas sûrement si ces produits sont aussi formés par la zymase. Laxa (*Arch. Hygien.*, XLI, p. 119) a montré l'existence d'une lipase de la levure.

Horden (*Ber.*, XXXVI, p. 715) a fourni une nouvelle preuve du rôle joué par la diastase protéolytique de la levure dans l'affaiblissement de la zymase ; en effet, une addition de sérum du sang au suc de levure protège contre l'amoindrissement de l'énergie fermentative, et en particulier, le sérum de cheval augmente fortement la force fermentative du suc de levure.

Cet antagonisme de la zymase et de la diastase protéolytique étant connu, les applications pratiques de ce fait n'ont pas tardé. Lange et Hayduck (*Jahr. B. der Versuchs und Lehranstalt für Brauerei*, **1901**, p. 16) ont étudié l'influence de la température de conservation de la levure sur la richesse en zymase, appréciée par la force fermentative. Les basses températures favorisent la conservation et la formation de zymase, tandis que les températures élevées favorisent l'action de l'endotrypsine, détruisent la zymase. Le maximum d'énergie fermentative est réalisé non pas par les cellules adultes, mais pendant le bourgeonnement le plus actif. Buchner et Spitta (*Ber.*, XXXV, p. 1703) considèrent que l'évaluation de la force de zymase par la force fermentative, pour la levure vivante, n'est pas à l'abri de toute critique pure et qu'en particulier pendant la durée de l'essai, il peut se produire des changements appréciables dans la teneur en zymase, ils transforment donc à chaque phase du développement, les cellules en préparation durable et examinent l'énergie fermentative de celle-ci ; les résultats confirment en général ceux de Delbruck et de ses collaborateurs. Le fait qu'on a trouvé peu de zymase au moment de l'énergie fermentative la plus forte s'explique en considérant qu'une rapide destruction de zymase accompagne, la formation rapide de l'enzyme ; si la levure, avant son passage à l'état durable, est laissée 2 à 3 heures 1/2 au froid, la force fermentative augmente notablement.

Lange (*Jahr. Lehr. und Versuchsanstalt*, **1902**, p. 11) explique l'influence de la teneur en endotrypsine sur le caractère de la levure, les races riches en endotrypsine se déposent mal, parce que l'enzyme dissout le mucus agglutinant, tandis, qu'au contraire, les races pauvres en endotrypsine réussissent en paquets et tranchent bien. La conservation à température élevée, accroît l'action de l'endotrypsine et change par suite les levures floconneuses en levure qui ne tranchent pas.

D'après les publications de Stoklasa et Czerny (*Ber.*, XXXVI, p. 622), la zymase ne paraît pas réservée aux levures et aux autres ferments alcooliques, mais elle serait très répandue dans le règne végétal et animal, où elle produit la respiration intramoléculaire qui, suivant Pfeffer, serait la première de la respiration normale. Les auteurs ont abandonné des betteraves, des pommes de terre, des pois, à la fermentation spontanée dans une atmosphère d'hydrogène, en présence d'antiseptiques, et le jus extrait de ces végétaux, fournit par l'alcool un précipité provoquant une fermentation.

L'endotrypsine de la levure ne limite pas son action à la zymase, mais attaque toute la cellule, de sorte que la levure se liquéfie et on a alors l'autolyse. Parmi les produits de cette autodigestion, Kutscher (*Zeits. physiol. Chemie*, XXXII, p. 59) a trouvé, en plus des tyrosine, leucine et bases xanthiques déjà indiquées par Schützenberger, de l'ammoniaque, acide aspartique, histidine, arginine, lysine et une substance ayant la formule $C^8H^6Az^4O^4$. En continuant ses recherches, en collaboration avec Lohmann (*Zeits. für phys. Chem.*, XXXIX, p. 313), Kutscher a encore caractérisé la choline qui est sans doute un produit de décomposition de la lécithine. Cette énergie digestive de l'endotrypsine a été utilisée industriellement en abandonnant la levure à l'autodigestion et en concentrant la matière après avoir séparé les enveloppes cellulaires, l'extrait ainsi obtenu a été lancé sous divers noms et constitue un succédané économique de l'extrait de viande.

Beaucoup moins énergique et moins apparente est l'action de l'enzyme protéolytique de malt dont Windisch et Schellhorn ont mis les premiers avec certitude, l'existence en lumière ; ces auteurs le considèrent comme un enzyme trypsique, puisqu'il peut aussi travailler en milieu alcalin. Lintner (*Zeits. für ges. Brauwesen*, XXV, p. 365) a précipité par le sulfate d'ammoniaque de l'infusion aqueuse concentrée de malt vert ou sec, cet enzyme protéolytique à côté de diastase et de matières azotées n'ayant pu obtenir de cet enzyme des produits de décomposition avancée, il doute de la nature trypsique et ne pense pas que cet enzyme joue un rôle important au brassage. Weis (*Dissert. Kopenhagen*, **1902**) s'occupe de la même question et conclut qu'il existe au moins deux enzymes protéolytiques dans le malt, l'un peptique, l'autre trypsique.

Parmi les travaux concernant la diastase, un petit nombre sont à signaler. Barth (*Zeits. ang. Chemie*, XIV, p. 368) a cherché les relations entre le taux d'azote et l'activité de diverses préparations de diastase et il a constaté que l'activité augmente avec le taux d'azote, ce résultat était fort probable, car les diastases pures obtenues par Osborne et Wroblewski titraient au-delà de 16 $^0/_0$ Az tandis que les marques du commerce donnent de 2,6 à 13,09 $^0/_0$. Mohr (*W. für Br.*, XIX, p. 94) examine l'influence de l'acide carbonique sur l'action diastatique. La plupart des amidons essayés étaient saccharifiés à l'état de traces, en l'absence de gaz carbonique, tandis qu'en présence de ce gaz, il se formait en moyenne 30 de maltose $^0/_0$ de l'amidon sec.

Ling (*Feder. Inst. of. Brew.*, VIII, p. 475) pense que la diastase du malt faiblement touraillé et bien dégermé peut, entre 50 et 60° produire une hydrolyse presque totale de l'empois d'amidon à l'état de maltose. Lintner et Sollied, (*Ges. Brauwesen*, XXVI, p. 329) donnent une méthode pour déterminer ce pouvoir liquéfiant de la diastase ou des infusions de malt ; on cherche quelle est la dose de dissolution diastasique, capable de liquéfier en 15 minute 10 centimètres cubes d'un empois à 10 $^0/_0$.

Le dernier travail de Morris (*Chem. Soc. trans.*, **1901**, p. 1086) étudie l'action simultanée de la diastase et de la levure sur l'amidon brut. Pour ce cas, le pouvoir saccharifiant de la diastase est fort augmenté et elle peut attaquer l'amidon d'orge ou de malt, non réduit en empois, mais pas la fécule.

En étudiant les enzymes, on ne peut oublier les organismes végétaux ou minéraux où ces enzymes prennent naissance et nous commençons par la levure. Nos connaissances sur la composition de la levure, sont enrichies par les recherches de Hinsberg et Roos (*Z. für physiol. Chemie*, XXXVIII, p. 1) et par celles de Sedlmayr ; les premiers examinent les acides gras et les deux cholestérines de la levure, le second la lécithine, caractérisée en dipalmitine lécithine de la choline. Sedlmayr (*Ges. Brauw.*, XXVI, p. 381).

Harden et Young (*Chem. Soc.*, LXXXI, p. 1224) ont étudié la composition élémentaire du glycogène, dans le foie des huîtres et du lapin comparé à celui de la levure; ce dernier se distingue par un pouvoir rotatoire plus élevé. Henneberg (*Spiritus Industrie*, XXV, p. 378) étudie la formation de glycogène dans diverses levures, et il constate que le saccharomyces apiculatus, race ne secrétant pas d'enzyme, ne contient que des traces de glycogène. Delbruck (*W. für Br.*, XX, p. 66) avait prévu cette absence de glycogène, d'après le manque d'enzyme permettant son utilisation, une méthode iodométrique permettant le dosage du glycogène dans la levure a été publiée par Grüss (*Woch. für Br.*, XX, p. 1).

Thomas (*C. R.*, CXXXVI, p. 1015) établit que la capacité de force et l'acide formique, est accrue dans la levure, en cultivant celle-ci en surface et par un choix convenable de l'aliment azoté, notamment par le carbonate d'ammoniaque, l'acétamide, etc.

Rosenstiehl (*C. R.*, LXXXIV, p. 119) a observé que dans les moûts de cidre et de vin rouge, la levure peut perdre son énergie fermentative, sans que sa reproduction soit affaiblie: la cause de ces phénomènes est l'absorption de tanin, ou de matières colorantes du vin, et il faut faire remonter l'origine de ces actions à la filiation chimique des composés considérés, les premières dérivant de la phloroglucine, les secondes du pyrogallol.

Même en l'absence de tels produits, Iwanowski (*Zent. Blatt. für Bakt.*, II, XX, p. 180 et 209) a pu réaliser une reproduction de la levure sans fermentation, dans des solutions faiblement concentrées en sucre et riches en azote assimilable. Ce phénomène confirme une hypothèse émise par Lindner (*Beil. Tag. Zeit. für Br.*, I, p. 254), que dans la nature, le pouvoir fermentatif de la levure a pour but de détruire le sucre qui s'accumule en excès dans les fruits sucrés, et alors les levures se développpent grâce aux éléments azotés du jus des fruits, la composition du contenu de la cellule, montre bien qu'elle est créée surtout pour l'alimentation azotée.

La vitesse avec laquelle ces diverses hydrates de carbone sont fermentés, augmente d'après Prior et Schulze (*Zeits. ang. Chem.*, XIV, p. 208) avec la grandeur de la pression osmotique de la solution, car le pouvoir de diffusion de l'hydrate de carbone s'élève avec cette pression. Dans un mélange d'hydrate de carbone, le plus rapidement fermenté est celui dont la pression osmotique propre sera la plus forte, en supposant toutefois, que cet hydrate de carbone n'aura pas un pouvoir diffusif moindre. Prior et Schulze observent que le glucose, à cause de son grand pouvoir diffusif fermente plus vite que le fructose.

Relativement à la valeur générale de l'observation faite par Bau, pour différencier les levures hautes et basses, par leur action sur le mélibiose ou la mélibiose, il y a de nouveaux doutes, Saare et Bode, (*W. für Br.*, XX, p. 101) notent qu'une levure pure haute, devient par le repos, capable de fermenter de petites quantités de mélibiose. Lindner (*Spirit. Ind.*, XXVI, p. 229) a reconnu qu'un certain nombre de levures hautes, attaquèrent le mélibiose, tandis que cette action manquait pour quelques-unes des levures basses ttriques. Lindner recommande de compléter la méthode de Bau, par une recherche biologique.

Brown (*Fed. Inst. of Brew.*, **1901**, p. 93) a déterminé expérimentalement dans des moûts de bière en fermentation, la chaleur dégagée par la fermentation alcoolique et il trouve 21,4 cal. pour 1 molécule-gramme de glucose.

On sait que depuis quelques années, la levure a trouvé un concurrent dans le mucor-amylomyces, et dont l'espèce nommé d'abord Amylomyces Rouxii, une moisissure qui contient à la fois une diastase saccharifiante et une zymase. Pendant que le travail avec cette moisissure a acquis quelqu'importance en France et en Belgique surtout, il ne semble pas avoir d'avenir en Allemagne, d'après l'opinion de Henneberg (*Spirit. Ind.*, XXV, p. 205). Le développement de l'ammoniaque est, en effet, tout à fait insuffisant dans les moûts de pommes de terre cuites sous pression, sans doute parce que pendant cette cuisson, il se forme des substances acides nocives pour la moisissure.

Dans les travaux d'ordre chimique, se rapportant aux autres microorganismes des industries de la fermentation, nous pouvons signaler seulement ici des recherches étendues de Henneberg (*Spiritus Ind.*, XXVI, p. 226) sur les bactéries lactiques des levains de distillerie, du lait, de la bière, de la levure pressée, de la mélasse, de la choucroute, du levain, etc., et aussi sur les bactéries lactique de l'estomac humain. Bertrand et Sazerac (*C. R.*, CXXXII, p. 1504) donnent une différenciation chimique des deux bactéries acétiques les plus importantes, de mycoderma aceti de Pasteur et le Bacterium xylinum de Brown, ce dernier oxyde la glycérine à l'état de dioxycétone, tandis que le premier est sans action sur la glycérine.

Passant ensuite à la chimie des matières premières, nous trouvons des recherches de Rémy (*W. für Br.*, XIX, p. 614) en vue de déterminer par voie chimique, les matières amères et aromatiques du houblon; la provenance et la race influent sur l'acide amer α, à cause de l'amertume plus douce de l'acide β, il faut préférer parmi les houblons les plus riches en matières amères, celui pour lequel l'acide α ne dépasse pas certaine valeur. Neumann (*W. für Br.*, XX, p. 328) a constaté que les houblons les plus fins de Spalt, sont aussi ceux qui ont en acide α le pourcentage le plus faible de la matière amère totale. Bamberger et Landsiedl (*Ges. Brauwesen*, XXV, p. 461) étudient les préparations et les propriétés de cet acide α. Ils donnent comme formule la plus probable $C^{20}H^{20}O^{5}$ ou $C^{20}H^{30}O^{5}$.

Chapman (*Chem. Soc. Proced.*, XIX, p. 72) a étudié la composition de l'huile de houblon, la distillation fractionnée lui a fourni les portions : la première un terpène inactif $C^{10}H^{16}$, la seconde du linalol inactif et impur, la troisième un mélange de linalol, de géraniol et d'éther, de l'acide isononylique, enfin, la quatrième de l'humulène pur.

Farkas (*W. für Br.*, XX, p. 54 et suiv.) a examiné l'action physiologique des divers éléments du houblon; l'acide amer α agirait moins sur le système nerveux-central et plus sur les muscles péryphériques que l'acide β : dans les grains, il a trouvé une substance soluble dans l'eau et toxique pour les cardiaques, mais seulement en injection intraveineuse, tandis qu'elle peut être absorbée en quantité quelconque par l'estomac.

Lindet (*C. R.*, LXXXVII, p 73) a étudié les hydrates de carbone de l'orge et leurs transformations pendant la germination. La levosine, découverte par Bouret dans l'orge, n'existe plus dans le malt et se trouve donc détruite pendant la germination : des deux matières gommeuses de l'orge, l'une lévogyre et ne réduisant pas le Fehling, peut être identique à la β-amylane de O'Sullivan, reste à peu près constante pendant la germination l'autre dextrogyre, réductrice, peut être identique à l'α-galactone, augmente. La dextrine et le maltose, produits particuliers de la saccharification de l'amidon par l'amylose, manquent à toutes les phases de la germination. Pendant que la richesse en saccharose augmente fortement ; ce sucre est inverti par la sucrase et le glucose est consommé en proportion plus forte que le fructose.

Masons (*Ges. Bvauwesen*, XXVI, p. 457) s'occupe aussi des hydrates de carbones et spécialement des sucres préexistents dans du malt ; et les classe en trois catégories : 1° Sucres réducteurs, tels que glucose et fructose ; 2° ceux qui réduisent seulement après conversion et sont fermentescibles, saccharose par exemple ; 3° Sucres réducteurs mais non fermentescibles.

Pour éviter les causes d'erreur provenant d'une saccharification diastasique pendant le traitement, Masons détruit d'abord la diastase en traitant ce malt par l'alcool.

Wolff et Fernbach (*An. Brasserie et distillerie*, **1903**, p. 481) ont trouvé dans l'orge, le malt, les feuilles, une diastase, l'amylo-coagulase, qui détermine dans les solutions d'amidon, un trouble puis un abondant précipité : l'action de cette diastase paraît jusqu'à un certain point inverse de celle de l'amylose ; de nouvelles recherches montreront si cette coagulase est analogue aux antiferments de Weinland (*Z. für Biologie*, XXXXIV, p. 1 et 45) ou si elle se rapproche de la présure coagulant l'albumine.

Pendant la conservation, il se produit dans le malt des modifications qui amènent en particulier un meilleur rendement et la production de moûts plus clairs. En contradiction avec l'opinion souvent émise que ces modifications se rapportent aux matières azotées, Wanderstichele (*W. für Br.*, XX, p. 487) les attribue aux hydrates de carbone et à une réversion des hydrates de carbone les plus simples ; il constate que la dose de sucres réducteurs est plus grande dans le malt frais que dans celui conservé un certain temps.

Prior (*Bay. Brauer. Journal*, XIII, p. 115) a cherché quels sont les hydrates de carbone qui interviennent dans la caramélisation des malts et des moûts, il a reconnu qu'aucun des hydrates de carbone connus jusqu'à présent, hexoses, bioses, pentoses, etc., en solution dans l'eau, même en présence d'acides de sels acides, ou de matières azotées, etc., ne se caramélisent même sous une pression de 2,5 kil ; au contraire, le liquide obtenu par saccharification de l'amidon à l'aide de l'amylose, se caramélise fortement avec précipitation de matières humiques ; cette même solution en présence d'acide lactique, se colore très faiblement. Prior attribue la caramélisation à une actiroo-dextrine IV, qui serait hydrolysée en présence d'acide.

Aux matières premières de l'alcool, on doit ajouter depuis peu de temps le bois ; Claassen a pris un certain nombre de brevets (Brevets 118750 et 130980) pour la transformation du bois en sucre fermentescible. Le bois traité par l'acide sulfureux est chauffé en vase clos à 120-145° ; on chasse le gaz, et la masse, après neutralisation, est mise à fermenter. L'inventeur dit extraire en sucre 25 $^0/_0$ du poids du bois, et les 9/00 de ce sucre seraient fermentescibles. Les journaux ont annoncé aussi l'obtention d'alcool par la distillation sèche des matières fécales, mais ceci a besoin d'une confirmation compétente.

Bien qu'il ne s'agisse pas ici de relater les progrès réalisés dans les opérations particulières des industries de la fermentation, nous croyons pouvoir signaler les procédés Nathan (*W. für Br.*, XVIII, p. 354) qui permettent de réduire à quelques jours la fabrication de la bière.

Evans (*Fed. Inst of Brew.*, **1901**, p. 264) a étudié les variations de l'extrait de l'humidité et du pouvoir diastasique au germoir. Dans la germination froide qui comme l'a montré Vindisch (*Jahr. B. des Versuchs und Lehr-Anstalt für Br.*, **1901**, p. 23) conduit à un moindre pouvoir diastasique, celui-ci atteint son maximum au 7e jour. La composition de l'eau de trempe, ne fait varier ni la perte de la trempe, ni la composition du malt. Cependant l'eau de trempe ferrugineuse, empêche au 10e jour la perte au pouvoir diastasique habituelle.

Au point de vue pratique, il faut citer les recherches de Windisch et Hasse (*W. für Br.*, XIX, p. 172) sur le brassage, après un contact de 15 minutes à 62°,5 plus de 90 $^0/_0$ de l'extrait total sont obtenus et la saccharification de cet amidon est complète. Si donc l'on veut obtenir des bières riches en dextrine non fermentescibles, pauvres en alcool et cependant de bonne conservation, il faut éviter les températures favorables à la production de sucre. Windisch (*W. für Br.*, XX, p. 464) le réalise par l'aide du brassage par sauts ; le malt empâte par exemple à 37°,5 on jette dans de l'eau à 75-100° de façon que le mélange atteigne 72° ; le reste de l'empâtage est porté à cette même température, puis on résout le tout sans descendre au-dessous du 72°.

Dans la fabrication de la levure pressée et de l'alcool, on défend le levain contre les infections par une fermentation lactique. Ce procédé conduit à une perte, puisque l'acide lactique se forme aux dépens du sucre et que celui-ci ne peut pas donner d'alcool. De nouveaux procédés ont été proposés en remplacement. Bucheler (Brevet 123437) propose l'addition au levain d'une quantité d'acide sulfurique ou phosphorique équivalente aux acides organiques existant à l'état de sels, au brevet 127355 revendique pour ce syndicat des distillateurs l'emploi d'acides volatils à côté d'acide lactique, a été ajouté un certificat d'addition, permettant l'usage de liquide concentré provenant de l'acidification pure des ferments ensemencés.

Le procédé Young (Brevet 142502) consiste à obtenir de l'alcool anhydre par addition de benzol et de l'alcool à haut degré. Le distillat se divise en trois parties : l'une, mélange d'alcool, benzol et de l'eau totale, la seconde d'alcool, la troisième d'alcool ne retient qu'une trace de benzol, et cette dernière peut être éliminée par une nouvelle distillation avec un peu d'héxane normal. Il reste à savoir si ce procédé est vraiment pratique.

Pareire et Guignard (Brevet 139398) préparent directement l'alcool dénaturé en soumettant le moût successivement à une fermentation amylique et éthylique. La distillation peut séparer le fusel et l'acide éthylique, mais ce mélange des deux fournit un alcool, très apte à l'éclairage.

Pour changer l'acide acétique de fermentation, en acide à haut degré, Glock (Brevet 140220) soumet le produit à une distillation en présence de bisulfate alcalin, ce qui fournit un acide à 60 %.

Mohr (*Woch. für Br.*, XX, p. 153) a cherché si, dans la bière, l'acide carbonique se trouve à l'état de dissolution ou de combinaison ; il n'a trouvé aucune différence entre l'acide carbonique provenant de la fermentation et celui résultant de la gazéification par le gaz carbonique, ce qui conduit à admettre une simple dissolution.

La bière pasteurisée se reconnaît d'après Bau (*Woch. für Br.*, XIX, p. 44) à ce qu'elle ne contient plus d'invertase, capable d'agir sur du saccharose ajoutée. Will (*Ges. Brauw.*, XXV, p. 703) s'occupe des dépôts de la bière pasteurisée : ces dépôts consistent surtout en grains d'albuminoïdes qui flottaient dans la bière avant pasteurisation ; les bières modérément houblonneuses, provenant de malt fortement touraillés ont moins de tendance à ces troubles que les bières fabriquées avec des malts pâles.

Comme résidu de distillerie, les vinasses de pommes de terre et de grains ont une grande valeur, au point de vue de l'alimentation du bétail ; les vinasses de mélasses sont inutilisables à cet égard à causes de leur richesse en sels minéraux, et divers procédés ont été proposés pour y remédier. Savary (*Sucrerie indigène*, **1902**, p. 234) traite les vinasses concentrées par du sulfate d'ammoniaque, séparé par filtration le sulfate de potassium précipité, recupère la glycérine ou liquide par distillation dans le vide, et le résidu est utilisé comme engrais. Schrader (Brevets 141564) extrait des vinasses, les acides organiques et notamment l'acide bétaïque ; il l'obtient comme liquide sirupeux d'une odeur agréable et aromatique qui peut être employé en addition aux fourrages ou remplacer les acides tartrique et lactique dans l'impression et dans la teinture.

La remarque, faite depuis longtemps, que les orges les plus pauvres en azote sont les plus convenables pour la brasserie a conduit à accorder un coefficient spécial à la teneur en azote pour l'appréciation de l'orge et cependant les anciennes bases, farineux, nature des enveloppes, couleur, goût, etc. ont aussi leur valeur. Schonfeld (*W. für Br.*, XX, p. 188) a constaté que les orges, de l'exposition de Berlin en 1902, classés les premiers d'après les anciennes bases, étaient aussi, à de très rares exceptions près, les plus pauvres en azote.

De nouvelles conventions pour l'analyse des malts ont été admises au V[e] Congrès de chimie appliquée ; on a admis que l'extrait pouvait être déterminé soit avec la farine fine, soit avec la farine grossière, soit avec les deux farines. En outre, on en revient pour la densité à la température de 17°,5.

Bode (*W. für Br.*, XX, 381) publie un intéressant travail sur les dfférences d'extrait que l'on obtient avec la farine fine et avec la farine grossière, ces différences augmentent avec l'humidité du malt, avec la proportion de grains glacés, et avec la couleur du moût.

Hoffmann (*Woch fur Br.*, XIX, p. 301) donne une méthode simple pour déterminer l'humidité des grains, de la levure, du houblon etc. La matière est chauffée à 180° peu de temps avec de l'huile de graissage et de la térébentine ; celle-ci distille en entraînant l'eau ; on recueille dans un tube gradué.

Pour déterminer l'extrait et l'alcool de la bière, Ackermann et von Spindler (*Ges. Brauw.*, XXVI, p. 441) recommande le réfractromètre de Zeiss. L'alcool se dose en passant au réfractromètre ce distillat de la bière, et l'extrait de la bière désalcoolisée se déduit de la formule : Extrait $= K (I - I')$; I est l'indice de réfraction de la bière avec alcool, I' celui du distillat et K une constante qui est égale à 6750, et donne l'extrait en grammes par litre de bière.

Pour chercher la saccharine dans la bière, Wirchle (*Ch. Zeit.*, XXIV, p. 1035) transforme la saccharine en acide salicylique par la soude et les sels de fer permettant de caractériser l'acide salicylique.

Pour doser la fécule dans la levure pressée, Hédebrand (*Z. Unters. Nahr. und Genussm.*, **1902**, p. 58) traite un poids connu de levure par le carbonate de soude dissous, détruit la levure par un courant de chlore, et recueille la fécule sur un filtre taré. Dans ce même but. Neumann-Wender (*Vers. Naturf. Ges.*, **1902**, II, p. 96) propose un amyglomètre, tube gradué où l'on introduit la fécule fraîche changée en iodure d'amidon et séparée de la levure par centrifugation.

Argenton (*Soc. Chim.*, *de Paris*, XXVII, p. 100) propose une réaction calorimétrique pour doser les traces d'alcool, en oxydant l'alcool à l'état d'aldélyde qu'on fait agir sur une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux. On compare avec une solution libre de permanganate.

Pour déterminer la richesse en alcool du fusel, Saare et Hanow (*Spirit. Ind.*, XXV, p. 68) séparent l'alcool du fusel à l'aide de chlorure de calcium dissous, distillent le liquide et dosent l'alcool par le picnomètre.

Un procédé analogue est employé pour doser le benzol dans l'alcool dénaturé ; le liquide est agité avec une solution de chlorure de calcium, et le produit séparé est mesuré dans un tube gradué.

Komorowski (*Chem. Zeit.*, **1903**, p. 807 et 1087) recommande pour le dosage du fusel dans l'alcool, un procédé colorimétrique ; en ajoutant de l'aldéhyde salicylique et de l'acide sulfurique il se produit une coloration rouge due au fusel et on la compare à celle que donne une dilution connue d'alcool isoamylique.

Un travail de Marckwalds (*Ber.*, XXXV, p. 1595) sépare l'alcool amylique actif du fusel de mélasse, par la cristallisation fractionnée des sels de baryte des acides sulfo-conjugués. Rokenbach (*Essig. Ind.*, VI, p. 49) indique diverses méthodes pour reconnaître l'acide acétique dans celui de fermentation ; l'une consiste à traiter le produit par du chloroforme exempt d'alcool ; l'extrait chloroformique est traité par un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant. L'acide acétique de fermentation donne à la surface de séparation des acides et du chloroforme une zone rouge foncé. Une autre réaction indique le traitement du produit pur de l'iode en acide sulfurique concentré, il se produit par agitation une coloration rouge foncée et un trouble par l'acide de fermentation. Cette réaction ne se produit plus en présence de doses notables d'acide chimique.

VARIA

La chimie appliquée de M. Moissan et son éditeur américain.

Un de nos abonnés des Etats-Unis nous transmet l'avis suivant que fait paraître la Compagnie américaine des publications de chimie d'Easton (Pensylvanie).

Our translation of Moissan's, *Le Four Electrique* (The Electric Furnace) *was arranged for with the author* by Professor Lenher and published in good faith by us. A few months later another English translation appeared, issued by a British firm at a lower price, and was put on the American market. *We have, therefore, felt compelled to lower the price of our issue to* $ 2,50, at which it is now offered. THIS SECOND TRANSLATION APPEARS ALSO TO HAVE BEEN AUTHORIZED BY THE AUTHOR — *which seems to us a peculiar transaction.*

The Chemical Publishing Co.
EASTON, PA.

January 31, 1905.

En voici le texte français.

Notre traduction de l'ouvrage de Moissan, *Le Four Electrique* (The Electrice Furnace) *a été l'objet d'un arrangement intervenu entre l'auteur* et le professeur Lenher, et nous l'avons publiée de bonne foi. Quelques mois plus tard, une autre traduction anglaise a été publiée par une maison anglaise et lancée à un prix inférieur sur le marché américain. *Nous nous sommes donc vu obligé d'abaisser le prix de notre publication à 2 dollars 1/2,* auquel nous l'offrons aujourd'hui. *Il paraît que cette seconde traduction a également été autorisée par l'auteur,* CE QUE NOUS CONSIDÉRONS COMME UN ÉTRANGE PROCÉDÉ.

31 janvier 1905.

Etrange procédé ! s'écrie l'éditeur américain. Mais pas du tout, c'est de la chimie appliquée. Forcer son éditeur qui, ayant fixé d'après son prix de revient le volume à 3 dollars, doit aujourd'hui diminuer le prix de vente d'un demi dollar, c'est de la chimie appliquée.

Que les éditeurs américains ne fussent pas au courant des méthodes expérimentales de M. Moissan, cela n'a rien d'étonnant ; mais il n'en était pas de même du professeur Lenher qui devait préalablement leur mettre sous les yeux ce que le *Moniteur scientifique* a publié sur M. Moissan depuis 1895, précisément à propos d'une découverte américaine que celui-ci voulait s'attribuer. Alors ils auraient certainement pris leurs précautions pour ne pas être victimes de l'aventure qui leur arrive. Avis aux autres éditeurs français et étrangers pour le présent et pour l'avenir.

Le carbure de calcium devant les tribunaux

Cour d'appel

Cour de Paris (quatrième chambre)

PRÉSIDENCE DE M. GILLET

Audience du 5 janvier 1905

La Cour,

Vu la connexité joint les causes et statuant par un seul et même arrêt sur l'appel de la Compagnie Internationale du carborandum et de Bernimolin, d'un jugement rendu par le tribunal civil de la Seine le 13 mai 1904.

En la forme :

Considérant que l'appel interjeté par la Compagnie internationale du carborandum et par Bernimolin est régulier, qu'il est dès lors recevable ;

Au fond :

Considérant que le brevet Bullier dont la Société du carborandum ne conteste plus la validité avait pour objet, non pas la production du carbure de calcium CaC^2, connu depuis longtemps avec sa formule chimique et préparé en laboratoire par d'autres moyens, mais la fabrication d'un carbure de calcium CaC^2 présenté sous un aspect spécial et obtenu par des procédés industriels déterminés et nettement décrits au brevet.

Considérant que ce brevet valable ne tombe pas sous l'application de l'article 19 de la loi de 1844 et ne peut être considéré comme étant dans la dépendance des brevets Acheson ;

Qu'en effet, le produit obtenu et défini par Acheson est un carbure de silicium et non un carbure de calcium ; que la composition de ces deux corps, leur aspect physique, leurs propriétés et leurs usages sont absolument différents ; qu'il est inadmissible de soutenir que le produit décrit n'était pris et mentionné qu'à titre d'exemple et que le brevet pouvait garantir d'une façon générale la fabrication de tous les carbures de métaux alcalinoterreux ; que l'emploi d'un courant électrique à haute tension et comme source de chaleur paraît être le seul point commun des deux brevets, les procédés de fabrication réunis par Bullier et par Acheson, la nature des matières mises en présence et leurs proportions présentant des différences essentielles et des caractères distincts.

En ce qui touche la contrefaçon reprochée aux appelants :

Considérant que pour établir la contrefaçon dont elle fait grief à ceux-ci la Société des carbures métalliques avait la charge de démontrer que la matière saisie était un carbure de calcium cristallisé, obtenu par les moyens brevetés dont de précédentes décisions judiciaires lui ont reconnu le privilège et la propriété privative ;

Considérant que le procès-verbal de la saisie opérée le 30 mai 1901, chez Bernimolin ne s'applique qu'à du carbure de calcium, qu'il ne dit pas qu'il fût cristallisé et ne s'explique pas sur le mode de fabrication du produit ; que la société des carbures affirme, à la vérité, que depuis 1894, il n'a été trouvé d'autres procédés de préparation que celui décrit dans le brevet Bullier et que par conséquent, tout carbure de calcium, mis dans le commerce doit nécessairement avoir été obtenu de la même manière ;

Considérant que cette allégation est contredite par la Société du carborandum et que seuls des experts chimistes compétents pouvaient, au vu et après l'analyse du produit, en déterminer l'origine et le mode de production et dire si, pour qu'il y eût contrefaçon, l'échantillon saisi répondait à la définition du brevet Bullier, tel qu'admis par les arrêts antérieurs dont il est bénéficiaire ;

Mais considérant que la matière saisie se présente actuellement, par suite du temps écoulé et son état de décomposition, telle qu'elle est apparue à la Cour, sous la forme certaine de chaux éteinte, amorphe, à l'état pulvérulent ;

Considérant qu'en cet état et des faits, en admettant que des experts puissent déterminer l'origine de cette chaux, et affirmer qu'elle provient d'un carbure de calcium décomposé, il n'en résulte pas que l'expertise parviendrait à démontrer que ce carbure de calcium avait été obtenu cristallisé au moyen des procédés industriels garantis par le brevet Bullier ; que d'ailleurs dans ses écritures la Société intimée reconnaît que cette mesure ne semble pas nécessaire en l'état actuel et ci-dessus défini de la matière saisie ; que la Société des carbures métalliques ne fait donc pas la preuve qui lui incombe et ne démontre pas que le produit saisi chez Bernimolin soit identique au carbure de calcium breveté par Bullier ;

Par ces motifs,

Dit Bernimolin et la Société du carborandum recevables dans leur appel ;

Et statuant au fond :

Sans qu'il y ait lieu de recourir à aucune expertise préalable, laquelle en l'état de la cause et en raison de la décomposition de l'échantillon saisi serait inopérante et sans effet utile pour la solution de l'instance ;

Donne acte à la Société du carborandum de ce qu'elle n'oppose plus la nullité du brevet Bullier et ne formule aucune exception préjudicielle de ce chef ;

Confirme le jugement du tribunal en ce qu'il a déclaré ce brevet valable ainsi que les certificats d'addition des 4 et 6 février 1895.

Le confirme également en ce qu'il a dit que le brevet Bullier n'était pas une dépendance du brevet Ackeson ;

L'infirme en ce qu'il a déclaré Bernimolin et la Compagnie du carborandum contrefacteurs du brevet Bullier du 9 février 1894 ;

Emendant et réformant de ce chef :

Les décharges de toutes les dispositions et condamnations leur faisant grief et procédant par décision nouvelle ;

Déclare la Société intimée mal fondée en son action en contrefaçon telle que dirigée et formulée contre les appelants ;

Déboute les parties respectivement de toutes autres conclusions contraires au présent arrêt, lesquelles ne sont pas justifiées ;

Ordonne la restitution des amendes consignées ;

Fait masse des dépens de première instance et d'appel pour être supportés moitié par les appelants, moitié par la Société intimée.

Plaidants : M. Michel Pelletier, avocat, pour la Compagnie internationale du carborandum ; M. Réville, avocat, pour Bernimolin ; M. Taillefer, avocat, pour la Société des carbures métalliques. Min. pub. M. Fournier avocat général.

Action des émanations du radium sur le diamant.

Par **M. William Crookes**.

(*Chemical News*, vol. XC, p. 1).

Quand les diamants sont exposés à l'action de la matière radiante dans un vide presque parfait, ils prennent une phosphorescence de nuances variées et une teinte foncée devenant presque noire si on continue longtemps le bombardement. (*Philosophical transactions*, **1879**, tome II, p. 658).

Quelques diamants noircissent en l'espace de quelques minutes, tandis que d'autres exigent une heure ou plus pour changer de couleur (1). Ce noircissement n'est que superficiel. Bien qu'aucun moyen ha-

(1) A une séance devant la Royal Institution le 11 juin 1897, j'exposai au bombardement de la matière radiante, un cristal plat maclé de diamant. L'expérience dura 5 minutes le diamant étant partiellement recouvert par une bande de métal. Quand on retira le diamant du tube à vide et qu'on projeta, au moyen d'une lanterne électrique, le diamant sur un écran, on distingua nettement la partie noircie.

bituel de nettoyage ne puisse enlever cette coloration, elle est enlevée immédiatement en polissant la pierre avec de la poudre de diamant. Le fait que la tache noire n'est pas attaquée par les oxydants ordinaire semblerait indiquer qu'elle n'est pas produite par une couche de charbon amorphe ; mais c'est peut être du graphite, qui résiste mieux à l'oxydation. Becquerel a montré que le graphite est transformé en oxyde graphitique par une longue digestion dans un mélange chaud de chlorate de potasse et d'acide nitrique concentré, tandis que le diamant, même pulvérisé finement est absolument inattaqué par ce mélange (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4, XIX, p. 392.)

Il y a des formes de graphite qui se dissolvent dans l'acide nitrique concentré ; d'autres exigent pour se dissoudre un mélange d'acide nitrique très concentré et de chlorate de potasse. Et même, dans ce mélange pourtant très oxydant, certains graphites résistent plus que d'autres. Si la puissance de résistance au mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse est proportionnelle à la température où le graphite est formé, nous pouvons donc estimer avec une approximation suffisante la température de formation par le degré de résistance que le graphite oppose à ce réactif.

Jugeant d'après le temps très long que met le graphite à disparaître de la surface du diamant, ce graphite serait aussi résistant que celui qui se forme à la température de l'arc électrique.

L'action sur la couche noire est très lente. Il y a production d'oxyde graphitique qui, à une température plus élevée, abandonne de l'acide pyrographitique qui est facilement détruit par l'acide nitrique. Donc la variété de carbone qui recouvrait le diamant était du graphite. La transformation du diamant en graphite exige la haute température de l'arc électrique. Plus la température à laquelle on porte le graphite est élevée, plus la résistance à l'oxydation est grande. La température atteinte par la surface du diamant dans mes tubes à matière radiante serait probablement d'environ 3 600°.

Les rayons β du radium ayant des propriétés semblables au flux de la cathode dans un tube à matière radiante, il était intéressant de savoir, s'ils auraient une action analogue sur le diamant. Deux diamants de Bingara A et B pesant respectivement 0,960 et 1,020 grains furent choisis aussi exactement pareils que possible comme dimension et comme couleur (jaune très pâle). Le diamant A fut mis dans un tiroir éloigné du radium ou de tout autre corps radioactif. Le diamant B fut placé à côté d'un tube de quartz scellé dans lequel il y avait le vide et contenant environ 15 grammes de bromure de radium pur. Il était bien phosphorescent et le resta pendant tout le temps de l'expérience.

Au bout de quinze jours on sortit les deux diamants et on les compara. Je ne pus apercevoir aucune différence sensible de couleur entre les deux. Le diamant B fut alors remis à côté du tube de quartz contenant le radium et laissé ensemble pendant six semaines en contact Au bout de ce temps un nouvel examen ne donna pour ainsi dire pas de différence entre les deux diamants. Celui qui avait été à côté du radium, était peut-être un peu plus foncé, mais la différence était trop petite pour me permettre d'affirmer quoi que ce soit.

Le diamant B fut alors placé dans un tube avec du bromure de radium, le sel entourant et en contact de tous côtés avec le diamant. On pensait en effet, qu'il était possible que la paroi de quartz formant écran avait agi sur l'émanation qui sans cela aurait pu agir sur le diamant. Comme précédemment le diamant modèle fut éloigné de toute émanation. On examina et on compara les deux diamants au bout de 68 jours. Il y avait alors une différence de couleur très nette entre les deux diamants. Le diamant A avait conservé son aspect jaunâtre du début Le diamant B, au contraire, était plus foncé et d'une teinte vert bleuâtre sans apparence de jaune.

Il apparaît donc que la propriété que possède l'émanation du radium de noircir les objets transparents qu'elle heurte (propriété très marquée dans le cas du verre et moindre avec le quartz), continue à agir dans le cas du diamant.

Le diamant B fut alors chauffé à 50° centigrades dans un mélange d'acide nitrique aussi concentré que possible, et de chlorate de potasse pendant 10 jours, le mélange étant renouvelé chaque jour. Au bout de ce temps le diamant avait perdu la couleur terne de sa surface et était devenu aussi brillant et transparent que l'autre diamant, mais sa teinte était passée du jaune au bleu vert pâle.

D'où il résulte que les émanations du radium ont une double action sur le diamant. Les rayons β produisent un noircissement superficiel, convertissant la surface en graphite, à un degré moins intense, de la même manière que le flux de la cathode. Mais il n'est pas aussi facile de comprendre l'altération de la couleur même du corps du diamant par des émanations qui sont arrêtées par l'écran le plus mince de matière solide, même par une feuille de papier mince. On aurait pu s'attendre à une action superficielle, mais non pas à une action s'étendant à toute la masse du diamant. Je crois que la modification de la couleur est une action secondaire. En présence du radium le diamant est extrêmement phosphorescent et continue à briller pendant tout le temps que dure l'expérience. Cet état constant de vibrations dans lequel fut maintenu le diamant pendant de nombreuses semaines, a pu produire des modifications intérieures qui se sont traduites par un changement de couleur. Il n'est pas difficile, en effet, d'imaginer que des actions chimiques aussi bien que physiques ont eu lieu. Si la couleur jaune est due au fer au maximum son passage au minimum expliquerait très bien le changement de couleur devenant bleu-vert.

Cette altération de la couleur peut avoir une importance commerciale. Si les diamants jaunes peuvent être en parties décolorés leur valeur augmentera, alors que si l'action prolongée du radium peut leur communiquer une couleur définitive ils auraient une valeur encore plus grande comme joyaux de « fantaisie ».

[*Addition du* 16 *juin* 1904. — Après les 10 jours de chauffe dans le mélange acide mentionné plus haut, les deux diamants furent placés ensemble dans un tube de verre, et transportés pendant 25 jours tantôt à l'air, tantôt dans le tube. On les mit alors sur une pellicule sensible l'un à côté de l'autre dans l'obscurité absolue et cela, pendant 24 heures. Au développement le diamant B avait donné une image très forte, alors qu'il n'y avait qu'une image à peine visible là où s'était trouvé l'autre diamant.

Pour être sûr, l'expérience fut recommencée ; les diamants n'étaient laissés en contact avec la surface sensible que pendant 5 heures. En développant on obtint encore une bonne image du diamant B, mais moins noire que la première fois.

Le fait que le diamant B était alors radioactif après avoir cessé pendant 35 jours d'être en contact avec le radium, et encore avoir subi pendant 10 de ces 35 jours à chaud l'action d'un mélange suffisamment puissant pour dissoudre sa couche extérieure de graphite, ce fait dis-je, semble indiquer que la radioactivité n'est pas un phénomène simple à beaucoup près. Cela ne consiste pas seulement en un plaquage adhésif des émanations envoyées par le radium, à la surface d'un corps adjacent. Cette propriété établit aussi des racines au-dessous de la surface et ainsi la teinte, est probablement reliée à la phosphorescence supportée par le diamant durant ses 68 jours de bain dans le bromure de radium.]

Le spectre des émanations de radium.

Par Sir **William Ramsay** et **J. Norman Collie**.

(*Chemical News*, **1904**, 301.)

Depuis juillet 1903 des essais ont été faits pour voir et reproduire graphiquement le spectre de l'émanation de radium, car à cette date la conversion de l'émanation en hélium a été observé par Ramsay et Soddy, et pendant la première décharge du courant d'induction à travers l'émanation, on croyait avoir remarqué un spectre spécial ; en effet, trois lignes persistaient ; il en a été fait mention dans une communication publiée à ce sujet dans les *Proceedings* (Travaux de la Société Royale) (1).

Mais de semblables expériences ont toujours échoué ; au premier moment de la décharge, un spectre brillant a bien été observé deux fois, mais il est bientôt devenu obscur et indistinct. Il a pâli avant qu'il fut possible de le retracer, et vu la présence d'impuretés, de carbone, monoxyde de nitrogène, ou d'hydrogène, en général, le spectre spécial s'est obscurci. Tout ce qu'on pouvait en dire, c'est qu'il semblait présenter quelques lignes d'un vert brillant.

Ces expériences n'ont pas, cependant, été infructueuses, elles ont mené à une meilleure connaissance des précautions nécessaires à prendre pour éliminer les impuretés. L'arrangement de l'appareil a aussi été simplifié et la manipulation facilitée.

Comme il est possible que d'autres personnes désirent répéter les expériences et réussissent mieux à tracer le spectre, nous pensons qu'il serait bon d'entrer dans les détails de la manipulation d'une façon quelque peu minutieuse et de donner une idée de l'appareil employé.

Le bromure de radium (environ 109 milligrammes) dissous dans deux petites cuvettes, contenant environ 10 centimètres cubes d'eau, a été scellé à une petite pompe de Töpler. Entre la pompe et la cuvette se trouvait un robinet d'arrêt graissé naturellement pour rendre les fuites impossibles ; mais afin d'empêcher un long contact de l'émanation avec le robinet d'arrêt, et sa contamination possible par le dioxyde de carbone, on a fait écouler le mercure de la pompe par le robinet d'arrêt en élevant le réservoir de la pompe et en fermant le tube de sortie à son extrémité inférieure ; le mercure s'écoule lentement par la soupape de la pompe, en dépassant le robinet, alors fermé enfermant ainsi l'espace au-dessus du bromure de radium à l'aide du mercure. Comme le bromure de radium produit un gaz électrolytique, contenant un excès d'hydrogène, la pression augmentait graduellement ; le mercure en contact avec ce gaz est resté parfaitement brillant et n'a manifesté aucune tendance à adhérer au verre ; la présence d'ozone paraît ainsi être exclue, mais cet excès d'hydrogène fera l'objet d'une prochaine communication.

On laissa l'émanation s'accumuler pendant 15 jours, on fit fonctionner la pompe jusqu'à ce qu'aucune trace de bulle ne passsât plus par le tube capillaire de sortie. Mais, comme alors même, une trace d'air pouvait être restée, on tourna rapidement le robinet conduisant aux cuves contenant le bromure de radium, afin d'introduire une trace du gaz électrolytique dans la pompe, et de la nettoyer. Ce gaz fut ensuite rejeté. Le reste du gaz électrolytique avec l'émanation fut recueilli dans un tube qui avait été chauffé précédemment jusqu'au rouge, et puis nettoyé deux fois avec de l'oxygène pur. Le mercure du tube collecteur fut soumis ensuite à l'ébullition et la bulle de gaz chassée. On espérait éliminer de cette façon toute trace de nitrogène. Le gaz fut alors introduit dans une burette à gaz Tout le mercure fut de nouveau filtré et purfié ; on reconstruisit également l'appareil et on le chauffa au rouge pour détruire toute trace de poussiière. La burette à gaz fut lavée à l'alcali et à l'acide nitrique, puis on y fit passer un courant d'eau distillée, et elle fut séchée par un courant d'air, dégagé de poussière. On fit fondre un peu de soude caustique légèrement humide sur un verre près de l'étincelle électrique ; ceci pour absorber toute trace de gaz carbonique qui aurait pu se former par hasard durant l'explosion du gaz électrolytique au moment de la combustion des poussières. Le tube en caoutchouc fut cimenté à la burette ; la burette nettoyée deux fois à l'oxygène, et en abaissant le réservoir à plusieurs reprises, on fit dans l'extrémité supérieure du tube ce qu'on appelle le vacuum de Torricelli ; elle fut abandonnée à elle-même pendant un certain temps, afin d'assurer l'élimination du nitrogène adhérant aux parois du tube.

Le gaz électrolytique fut alors introduit et fit explosion. La burette à explosion étant graduée, on put lire le volume total du gaz ainsi que celui du résidu d'hydrogène. Il y avait 16,43 c. c. de gaz, le résidu d'hydrogène mesurait 1,01 c. c. à la température et pression normales, s'élevant ainsi à 6,18 $^0/_0$ du total. Le volume de ce gaz fut augmenté, en diminuant la pression de sorte qu'il vint en contact

---

(1) Mémoire lu à la Société Royale, le 19 mai 1904.

avec la soude fondue. Il fut laissé ainsi plus d'une heure ; la soude, naturellement, fut humectée de l'eau formée par l'explosion. On fit le vide aussi complet que possible avec la pompe dans les tubes capillaires au-dessus du robinet de sortie de la burette à gaz ; ces tubes avaient été nettoyés à l'oxygène deux fois, jusqu'à ce que le tube atmosphérique n'indiquât plus que les lignes jaunes et vertes du spectre de mercure et une trace imperceptible du spectre d'hydrogène. On fit passer un fort courant entre les électrodes de façon à les chauffer et à en chasser l'oxygène. Après avoir répété cette opération autant de fois qu'il était permis de le faire sans dangers, c'est-à-dire jusqu'à ce que le spectre d'hydrogène devint extrêmement faible, ainsi qu'on l'a remarqué. le robinet de la pompe fut fermé. L'hydrogène contenant l'émanation fut alors amené de la burette d'explosion et desséché par le passage à travers un tube étroit rempli d'anhydride phosphorique et introduit dans une cuvette et le tube atmosphérique. Le tube atmosphérique était de verre plombeux, avec électrodes en aluminium. Il avait 2,5 cm. de long, avec une partie capillaire de 1 centimètre environ de long. Les électrodes d'aluminium avaient été étroitement enveloppés de verre fondu autour afin de limiter la capacité du tube autant que possible ; elle était probablement au-dessous de 1/20 de centimètre cube.

De l'air liquide fut ensuite versé dans une chemise enveloppant la cuvette, et le réservoir a été élevé et baissé six fois pour mettre tout le gaz en contact avec la partie refroidie. Le mercure fut alors élevé et le robinet de la pompe ouvert, et pendant que la chemise était restée tenue remplie d'air liquide, l'hydrogène était pompé jusqu'à disparition presque complète de son spectre, la ligne rouge étant à peine visible.

Le robinet de la pompe fut alors fermé, le niveau de mercure monta et l'air liquide put s'évaporer. La bulle était si brillante qu'on pouvait facilement voir l'heure à la montre. Le mercure monta alors au et le courant passa. Le spectre était très brillant, formé de lignes très lumineuses ; les espaces entre elles étaient parfaitement obscurs ; ce spectre avait, de par son caractère général, une ressemblance frappante aux spectres des gaz du groupe argon.

Un spectroscope à vision directe, exécuté d'après un dessin spécial par Heele avec une échelle illuminée pour mieux voir, a été normalisé immédiatement avant au moyen de la notation de la position des lignes directrices d'hélium et d'hydrogène. On trouva ces lignes à la place juste sur une échelle construite auparavant.

Les nouvelles lignes furent lues aussi rapidement que possible, opération qui demandait environ une demi-minute. Lors de la deuxième lecture plusieurs lignes se sont affaiblies et le spectre secondaire d'hydrogène commença à apparaître et devint rapidement très prononcé. Il fut identifié au moyen de l'introduction dans le champ, à travers un petit prisme, d'un spectre d'hydrogène ; et il devint vite si puissant qu'il masqua complètement le spectre de l'émanation. Pour essayer de le ravoir, le mercure fut de nouveau tiré en bas et l'air liquide fut versé dans la chemise ; l'émanation se condensa de nouveau, et le robinet de la pompe fut ouvert et l'hydrogène chassé par la pompe jusqu'à ce que le spectre fut à peine visible. A force de répéter la série d'opérations déjà décrites, le spectre de l'émanation fut aperçu pour la deuxième fois, mais il était tellement éphémère que seule la position de quelques lignes put être confirmée.

Le lendemain seul le spectre d'hydrogène fut visible ; son spectre secondaire était très prononcé ; mais en interposant une bouteille et un trou à étincelle on provoqua l'apparition de deux lignes qui ont précédemment été portées sur la carte ; elles étaient très faibles.

Dans la table qui suit on a donné toutes les lignes fortes qui ont été aperçues ; le degré de coïncidence de celles qui sont d'une longueur d'ondes connues indique l'approximation de l'exactitude obtenue ; l'erreur est probablement inférieure à cinq Angströme.

Longueur d'ondes	Observations
6 567	hydrogène C ; vraie longueur d'onde 6 563 ; observée à tout temps.
6 307	observée seulement au début ; éphémère.
5 975	» » »
5 955	» » »
5 805	observée en tout temps ; constante.
5 790	mercure ; vraie longueur d'onde, 5 790.
5 768	» » »
5 725	observée seulement au début ; éphémère-
5 595	observée en tout temps : constante et très prononcée.
5 465	mercure ; vraie longueur d'ondes : 5 461.
5 105	pas observée au début ; apparut dans quelques secondes ; persista. et fut visible durant la seconde recherche.
4 985	observée en tout temps ; constante et très prononcée.
4 865	hydrogène F ; vraie longueur d'onde, 4 869.
4 690	observée seulement au début.
4 650	pas observée à l'examen répétée de l'émanation.
4 630	» » »
4 360	mercure ; vraie longueur d'ondes 4 359.

Lorsque le spectre fut examiné deux jours plus tard, outre les lignes d'hydrogène et de mercure, ont été vues : 5595-faible ; 5105-faible, 4985-très faible ; ce résultat fut obtenu au moyen de l'interposition d'une bouteille et d'un pare-étincelles ; la décharge ordinaire n'indiquait que les spectres primaire et secondaire d'hydrogène et celui de mercure.

Onze jours plus tard, l'émanation du même résidu de bromure de radium fut recueillie, et traiter

exactement de la même manière. Cette fois, cependant, un scrupule d'exactitude nous fit prolonger trop longtemps l'extraction du gaz avec la pompe de la partie contenant l'émanation gelée et entourée d'air liquide, et tous les deux ou trois coups de pompe amenaient une bulle minuscule occupant environ 1/10 de millimètre de la longueur du très mince tube descendant de la pompe qui au fait était un capillaire poli. Le rendement du gaz paraissait continu et ces bulles examinées à l'obscurité était d'un éclat brillant. Ce gaz était, réellement, l'émanation qui possède une faible tension de vapeur, même à la température de l'air liquide.

Inutile de dire qu'en essayant d'examiner le spectre, on ne vit pas grand'chose, la pression de gaz dans le tube atmosphérique était trop basse.

On nettoya alors le tube avec le gaz qui avait été extrait au moyen de la pompe ; et on recommença l'opération. Les bulles descendues dans le tube capillaire de la pompe furent examinées et on cessa de pomper, lorsqu'elles devinrent légèrement lumineuses dans l'obscurité. En comprimant l'émanation dans le tube spectral, le spectre redevint brillant et l'opération du repérage reprit. On eût la possibilité de lire les lignes plusieurs fois, car bien que le spectre faiblit en moins d'une minute, il paraissait reprendre, en cessant de faire passer par le courant. Mais cette reprise cessa bientôt, et cinq minutes plus tard il n'était plus possible de rien découvrir, excepté les spectres primaires et secondaires d'hydrogène. Le tube était donc effectivement vide avant de chauffer la bulle, contenant l'émanation : aucun courant ne passait ; mais il était cependant possible que le gaz portant l'émanation n'eut pas été complètement desséché en passant par un tube, contenant de l'anhydride phosphorique, la vapeur d'eau se serait condensée dans la partie refroidie et se serait légèrement vaporisée dans le tube à air. Arrivée là, elle donnerait le spectre d'hydrogène. Il est encore possible qu'elle soit venue par les électrodes, car on a observé fréquemment qu'en faisant chauffer à blanc un tube à air au moyen d'électrodes en aluminium que même après la disparition de toute trace d'hydrogène en envoyant la décharge de façon à chauffer les électrodes et en pompant, le spectre d'hydrogène apparut de nouveau en admettant une trace d'un des gaz du groupe argon et en faisant passer plus lentement la décharge ; mais l'intensité du spectre qui remplaçait celui de l'émanation pourrait peut-être justifier cette supposition que l'hydrogène aussi bien que l'hélium est un des produits de la désintégration de l'émanation.

Ceci est, cependant, bien douteux et il serait prudent d'attendre pour prononcer un jugement de se trouver en présence d'un fait dont l'évidence soit plus satisfaisante.

Les lignes lues étaient les suivantes :

Longueur d'ondes	Observations
6 359	pas observée avant ; éphémère.
5 975	observée avant ; éphémère.
5 955	» »
5 890	pas observée avant ; éphémère.
5 854	» »
5 725	pas observée avant ; bien prononcée.
5 686	pas observée avant ; éphémère.
5 595	» »
5 580	» »
5 430	» »
5 293	» »
5 105	brillante, constante ; observée avant.
4 985	» »
4 966	pas observée avant ; brillante, mais éphémère.
4 640	éphémère ; probablement 4 650 et 4 630 vues auparavant comme lignes distinctes.

La ligne 4966 était particulièrement brillante d'abord ; mais elle a bientôt pris une importance secondaire. Certaines lignes qui avaient été observées précédemment, disparurent ; c'étaient précisément les lignes 6307, 5805, 5137 et 4690. On essaya d'obtenir le spectre au moyen d'une bouteille de Leyde et un pare-étincelles, mais on n'aperçut que l'hydrogène et le mercure. La résistance devint bientôt très élevée et on risquait de percer le tube à air.

De précédents essais entrepris de concert avec M. Soddy avaient donné des lignes avec les longueurs d'ondes 5725-(bouteille) 5595 (pas de bouteille), 5105 (pas de bouteille) 4985 (pas de bouteille) ; la ligne fut observée trois fois antérieurement ; la ligne 5105 deux fois. Les lignes 6145 et 5675, mentionnées dans notre dernier mémoire (avril 1904) n'ont pas été aperçues, à moins que la dernière ne soit identique avec la 5580. On pourrait peut être remarquer que la ligne 5595 avait été aperçue par Pickering dans le spectre de l'éclair et qu'on n'avait pu l'identifier avec aucune ligne du spectre d'aucun gaz connu ; c'était paraît-il une ligne très accentuée, de 30° d'intensité (*Astrophysical Journal*, **1901**, vol XIV, p. 368.)

Les lignes données sont sans aucun doute les principales lignes du spectre visible de l'émanation ; quant à la pression, le volume de l'émanation était d'environ 1/30 000 d'un centimètre cube et la capacité du tube à air, supposons, 1/20, la pression serait donc d'environ 1/10 de millimètre. Elle a pu être deux fois plus grande, car les chiffres donnés ne sont que de simples estimations.

On se rappelle qu'au Congrès chimique tenu à Paris en 1900, on avait suggéré qu'aucun élément ne recevrait de nom tant que son spectre ne serait point tracé sur la carte. Il ne s'en suit naturellement pas que tout élément reproduit sur la carte, devait recevoir un nom. L'« émanation du radium » est cependant une expression encombrante, et on a actuellement accumulé assez de preuves de sa qualité

d'élément, dans l'acception usuelle du mot. Il est vrai que ce n'est qu'un élément transitoire et qu'il devait en justice s'appeler un composé ; mais de quoi ? Il est complètement différent de tout composé tant par rapport à la quantité de chaleur, qu'il abandonne pendant sa transformation spontanée que par les phénomènes électriques particuliers qui l'accompagnent. C'est un gaz ; il suit la loi de Boyle comme Rutherford et Soddy l'ont démontré, il imite l'indifférence de gaz du groupe argon pour le réactif chaux et magnésium, chauffé à blanc, mais aussi, comme Ramsay et Soddy l'ont prouvé, un jet d'étincelles prolongé avec de l'oxygène en présence de soude caustique. On a évalué son poids, moléculaire à environ 200, et, s'il est monoatomique, ce chiffre pourrait aussi exprimer son poids atomique approximatif.

Il serait donc utile d'imaginer un nom qui rappellerait son origine et en même temps exprimerait par sa terminaison la différence radicale qui existe, sans doute, entre lui et les autres éléments. Puisqu'il est dérivé du radium, pourquoi ne pas l'appeler simplement « exradio ». S'il était prouvé que l'émanation qu'on croit provenir du thorium, est réellement due à cet élément et non à quelque autre élément combiné en très faible quantité avec le thorium on pourrait donner un nom similaire, « exthorio » par exemple. Si l'existence de l'actinium, comme élément déterminé était établie, la dénomination « exactinio » serait appropriée à son émanation. Il n'est pas probable qu'on en découvre d'autres, si oui, le même principe de nomenclature pourrait être appliqué.

En concluant nous devons remarquer que M. Soddy a participé à toutes les opérations préliminaires de cette heureuse fixation du spectre ; s'il n'eut dû quitter l'Angleterre il aurait sans doute, eu sa part quelle qu'en soit l'importance, du crédit attaché à ce travail.

Sur un nouveau constituant du lait.

Par MM. G. Biscaro et E. Belloni (1).

Les fabricants de sucre de lait avaient déjà remarqué depuis longtemps que parfois, daus la saison froide, si les eaux-mères étaient notablement concentrées, il se déposait sur les grands cristaux de lactose des petits cristaux menus, en quantité minime, et de nature inconnue : nous avons, l'hiver dernier, travaillé sur de très fortes quantités de sérum, ce qui nous a permis de recueillir une quantité de ces cristaux suffisants pour en commencer l'étude. La quantité de substance que nous avons recueillie en partant de 20 tonnes de sérum est de 60 grammes. Recueillie et séchée, elle se présente comme une poudre blanche cristallisée, et son aspect rappelle celui du sulfate de quinine ; observée au microscope, elle se montre cristallisée en petites lamelles rectangulaires. Elle est peu soluble dans l'eau, insoluble dans les communs dissolvants : il s'agit du sel potassique d'un acide azoté organique, que nous avons appelé *acide orotique*, qui ne contient ni soufre, ni phosphore, ni eau de cristallisation.

Craignant qu'il ne fût le produit de décomposition de quelques-uns des nombreux constituants du lait pendant la préparation du lactose, nous avons avant tout déterminé sa présence normale dans le lait. Après avoir complètement éliminé les matières albuminoïdes du sérum, nous avons précipité celui-ci par l'acétate basique de plomb, délayé le précipité dans l'eau, et fait passer dans le liquide un courant de gaz sulfhydrique. La solution filtrée, neutralisée par de la potasse caustique, était concentrée, le résidu était épuisé par de l'alcool à 55° jusqu'à élimination des chlorures, redissous dans l'eau bouillante et recristallisé sur le verre porte-objets d'un microscope : les cristaux rectangulaires recherchés étaient nettement visibles. La même recherche sur la présure nous donna des résultats négatifs : l'acide orotique existe donc bien dans le lait, et n'y est pas introduit par la présure.

L'analyse des cristaux recueillis nous amène à leur attribuer la composition $C^5H^3Az^2O^4K$. Après avoir étudié les sels sodique ($C^5H^3Az^2O^4Na$) et argentique ($C^5H^3Az^2O^4Ag + H^2O$), nous avons isolé de ce dernier l'acide orotique très pur : son analyse répond à la formule $C^5H^4Az^2O^4 + H^2O$. Nous avons aussi préparé des sels neutres, voir le sel biargentique ($C^5H^2Az^2O^4Ag^2 + H^2O$ (?) et le sel plombique ($C^5H^2Az^2O^4Pb$).

Ayant ainsi établi la composition de l'acide orotique et de ses sels, nous avons commencé les recherches qui pouvaient nous éclairer sur la constitution de cette substance. L'acide orotique ne contient ni méthoxyles, ni hydroxyles, ni carboxyles. Chauffé avec du permanganate potassique en solution acide, il y a formation d'urée. Un dosage de celle-ci nous a permis d'établir que la formation d'urée a lieu molécule par molécule, à partir de l'acide orotique. Réduit par l'acide iodhydrique en tube scellé à 250° pendant 3 heures et demie, l'acide orotique donne une cétone que nous n'avons pas pu individualiser (la phénylhydrazone formée était en trop petite quantité) : nous avons toutefois pu démontrer qu'elle contient le groupement CH^3 — CO — par la formation d'iodure d'azote et d'iodoforme et d'iode et la soude caustique.

L'étude continue sur les éthers méthyliques et les dérivés chlorurés obtenus par action de l'oxychlorure de phosphore en tubes scellés.

---

(1) Première communication lue à la Séance du 3 décembre 1904 à la Société chimique de Milan.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 6 mars. — M. le Président communique un télégramme reçu de la part du Dr Jean Charcot qui annonce qu'il est en bonne santé.

— Sur les trajectoires othogonales d'une famille de surfaces. Note de M. Gaston Darboux.

— Etudes des 1-méthyl-4-benzylcyclohéxanols et 1-méthyl-4-dibenzylcyclohéxanol. Note de MM. A. Haller et F. March.

Ces cyclohéxanols se préparent par l'action de l'alcool benzylique isolé sur la β-méthylcyclohéxanone à la température de 220°-225°C. Le 1-méthyl 4 benzyl-3 cyclohéxanol est un corps cristallisé blanc, fusible à 101°,5 102. Il se produit en même temps un composé fusible à 79-80° qui est un stéréoisomère. Il se forme aussi dans cette réaction le méthyl 1-dibenzyl 2-4-cyclohéxanol-3 qui distille à 257-258° sous 21 millimètres de pression.

L'action des alcools sodés à haute température sur la méthylcyclohéxanone, n'est pas la même qu'avec le camphre. Tandis que ce dernier fournit avec le benzylate de sodium du benzylcamphre et un peu d'un produit visqueux, la méthylcyclohexanone donne dans les mêmes conditions, un mélange de méthylbenzyl et méthyldibenzylhexanols, c'est à dire les dérivés mono et disubstitués du méthylhexanol. Il se produit donc à la fois une substitution et une hydrogénation alors qu'avec le camphre on n'observe qu'une substitution.

— *Eumedon convictor.* Crabe commensal d'un Oursin. Note de MM L. E. Bouvier et G. Seurat.

— M. W. Bell Dawson adresse un mémoire relatif à l'installation des marégraphes sous les climats rigoureux et dans les régions lointaines.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'ouvrage suivant : « Nouvelles Tables d'intérêts composés et d'annuités et Précis de la théorie et de la pratique des opérations financières à long termes, particulièrement des emprunts », par F. Vintejoux.

— Sur la constitution des taches solaires. Note de M Th. Moreux.

— Sur le frottement de glissement. Note de M. Lecornu.

— Oscillation des véhicules de chemin de fer sur leurs ressorts de suspension. Note de M. George Marié.

— Sur la détermination par transport de temps des différences de longitude à Madagascar et à la Réunion. Note de M. Driencourt.

— Sur quelques densités de gaz et la précision qu'elles comportent. Note de M. A. Leduc.

En somme, la pression que comporte la détermination des densités des gaz ne va pas au delà de certaines limites qu'il serait illusoire de vouloir dépasser en raison des difficultés que l'on rencontre dans ce genre de détermination et surtout dans la préparation de quelques gaz à l'état de pureté.

— Action du bromure de radium sur la *résistance électrique*. Note de M. Bronislas Sabat.

Le bromure de radium, placé à proximité de fils métalliques tels que le bismuth, le fer, l'acier, le cuivre, le platine, le laiton, le maillechort, augmente leur résistance électrique.

— Contribution à l'étude de l'ionisation de la flamme. Note de M. Pierre Massoulier.

— Variations de l'étincelle équivalente du tube à rayons X. Note de M. Turchini.

— Sur le temps que la précipitation met à apparaître dans les solutions de l'hyposulfite. Note de M. Gaston Gaillard.

En somme, les corps mélangés à la solution du sel ou des réactifs ont une action sur le temps que met le précipité à apparaître.

Si l'on dilue une solution d'hyposulfite de soude à 50 % successivement avec différents dissolvants, eau glycérinée ou avec de l'alcool, les temps comptés avant l'apparition du précipité par l'acide chlorhydrique sont différents et pour la dilution égale le temps augmente à partir d'une certaine proportion de l'eau à la glycérine et de la glycérine à l'alcool.

— Sur la dissolution électrolytique du platine dans l'acide sulfurique. Note de MM. André Brochet et Joseph Petit.

Le courant électrique à intensité variable, provoque la dissolution du platine dans l'acide sulfurique. Le courant alternatif n'a pas d'action spécifique du fait du changement du sens du courant. Sans oxydant, la dissolution du métal agissant comme anode, et due à la variation d'intensité, est contrebalancée par la précipitation sous forme de noir de platine. La présence d'un oxydant empêche la réduction du sel de platine du fait de sa propre réduction.

— Propriétés physiques comparatives du cobalt et du nickel purs. Note de M. H. Copeaux.

Voici les données physiques obtenues avec ces deux métaux purs fondus.

	Cobalt	Nickel
Densité à + 15°	3.5	8,8
Dureté	5,5	3,5
Point de fusion	1 530	1 470
Chaleur spécifique de 20° à 1 000°	0,104	0,108
Résistivité électrique à 0°	5,5	6,4
Coefficient de rupture	0,0055	0,0061
Charge de rupture	50	52

Ces métaux sont magnétiques, cristallisés, non malléables à froid, assez différents, le cobalt est brillant et blanc d'argent le nickel est gras et terne.

— Action du permanganate de potassium sur les sels d'hydroxylamine (nitrate, phosphate, arséniate). Note de M. L. J. Simon.

Quand on oxyde les sels d'hydroxylamine par le permanganate, les résultats sont quantitativement différents suivant les acides. Si on opère en solution acide, les choses sont beaucoup moins simples et le pouvoir réducteur des sels d hydroxylamine est augmenté. Il ne peut être question d'utiliser pour le dosage de l'hydroxylamine l'oxydation directe par le permanganate.

— Sur l'oxygène quadrivalent. Note de M. Blaise.

L'action des chlorures d'acides sur l'éthéroiodure de magnésium met en évidence la quadrivalence de l'oxygène dans ce composé et en établit la constitution. On peut remplacer le magnésium par le zinc, mais la combinaison de l'iodure de zinc avec les éthers oxydés a moins de tendance à cristalliser que les dérivés correspondants du magnésium. Vis-à-vis du chlorure de benzoyle, le dérivé iodozincique se comporte comme celui du magnésium mais la réaction est plus facile.

— Sur la décomposition de l'alcool nitrobenzylique sous l'influence de la soude aqueuse et de la soude alcoolique. Note de M. Carré.

Sous l'influence de la soude aqueuse le groupe AzO^2 de l'alcool nitrobenzylique est réduit aux dépens du groupement alcool qui disparaît complètement pour être transformé en groupement acide ou en groupement aldéhydique, tandis que sous l'influence de la soude alcoolique, la réduction du groupe AzO^2 a lieu aux dépens de l'alcool introduit et de l'alcool o-nitrobenzylique. On retrouve alors des composés alcooliques et indazyliques qui peuvent provenir de la déshydration d'alcools azoïques. L'éthylate de sodium agit de la même façon que la soude alcoolique.

— Sur l'assimilation comparée des sels ammoniacaux, des amines, des amides, et des nitrites. Note de M. L. Lutz.

Les amides sont de tous les composés amidés les plus assimilables puis viennent les amines et les nitrites.

— Répartitions successives de l'estragol et des composés terpéniques entre les divers organes d'une plante annuelle. Note de MM Eug. Charabot et G. Laloue.

— Sur l'analyse dite *Physico-chimique* de la terre arable. Note de M. H. Lagatu.

— Sur quelques faits relatifs au développement du rein des Elasmobranches. Note de M. Borcea.

— Sur une forme de Phanèses propres aux Pandalidœ. Note de M. H. Coutière.

— Sur quelques formes anormales de l'amitose dans les épithéliums de revêtement des Mammifères. Note de M. Pacaut,

— La *Rouille blanche* du tabac et la nielle ou maladie de la mosaïque. Note de M. Georges Delacroix.

La rouille blanche est distincte de la nielle ou maladie mosaïque, cette dernière est d'origine incertaine, tandis que la rouille blanche est due à une bactérie : le *Bacillus maculicola* :

— Etude expérimentale des conditions qui déterminent la pénétration des vapeurs de chloroforme dans le sang pendant l'anesthésie chloroformique et de l'influence des variations de la ventilation pulmonaire sur cette pénétration. Note de M. J. Tissot.

— Sur le pouvoir sécréteur des reins. Note de MM. Henry Lamy et André Mayer.

— Etude spectroscopique de l'oxyhémoglobine. Note de MM. Piettre et Vila.

Il résulte de cette note que l'oxyhémoglobine cristallisée est sensible, au point de vue spectroscopique, à des substances chimiques que nous regardons comme des corps inactifs à cause de leur grande stabilité en solution. Cette sensibilité se manifeste surtout par des variations déterminées dans la position de la bande dans le rouge, bande qui joue ainsi le rôle d indicateur en se déplaçant dans cet espace du spectre qui ne comprend pas moins de 25 divisions du micromètre (75-100).

— Sur l'action des sels ammoniacaux sur la nitrification du nitrite de sodium par le ferment nitrique. Note de MM. E. Boulanger et L. Massot.

L'ammoniaque libre a une action nocive sur le ferment nitrique, sur le nitrite de sodium et le sel ammoniacal ajouté à une culture de ce ferment ne gêne pas si le milieu ne contient pas de substances capables de mettre l'ammoniaque en quantité suffisante pour entraver le développement du ferment.

— Sur la maladie des jeunes chiens. Note de M Carré.

— Sur une coupe géologique du mont Atlas dans la région du Glaoui (Maroc). Note de M. Paul Lemoine.

— Examen des fossiles rapportés du Yunnan, par la mission Lantenois. Note de M. Mansuy.

L'étude des fossiles nombreux recueillis par la mission Lantenois confirme les analogies reconnues antérieurement entre les faunes primaire et secondaire de la région indo-chinoise et les faunes synchroniques de l'Inde et de l'Asie centrale. L'intéressante découverte de Tril bites du genre *Olenellus* nous montre, d'autre part, que, dès les temps Combriens, la vie animale revêtait déjà des formes presque identiques en Extrême-Orient dans l'Europe orientale et en Amérique, de plus, on constate que cette ressemblance a persisté avec l'Europe pendant toute la durée de l'ère primaire.

— Le cercle de Bishop de la Montagne Pelée de la Martinique. Note de M. F. A Forel.

— M. P. Elges adresse une *Contribution à l'étude des rayons N.*

— M. E. S. Bellenoux adresse une note *Sur la culture de la pomme de terre.*

Séance du 13 mars. — Des surfaces applicables sur le paraboloïde de révolution. Note de M. Darboux.

— Sur les lois du frottement de glissement. Note de M. Paul Painlevé.

Pour une valeur donnée de la vitesse de glissement et de la pression normale, la force de frottement ne dépend pas seulement de la nature des surfaces en contact ; elle dépend encore de la répartition des pressions dans les solides au voisinage des points de contact.

— M le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les ouvrages suivants :

Le calcul des résidus et ses applications à la théorie des fonctions, par M. Ernst Lindelöf.

La science géologique, ses méthodes, ses résultats, ses problèmes, son histoire, par M. de Launay.

— Sur les pressions développées, à chaque instant, en vase clos par des poudres colloïdales diverses. Note de M. Liouville.

— Sur l'onde explosive. Note de M. E. Jouguet.

— Sur la vidange des systèmes de réservoirs. Note de M. Ed. Maillet.

— Sur les dangers de l'électricité atmosphérique pour l'aérostation et les moyens d'y remédier. Note de M. Breydel.

L'auteur propose de mouiller les cordages ou de les enduire, ainsi que l'enveloppe et la nacelle d'une substance conductrice quelconque et à l'atterrissage de laisser pendre, attenant au guide-rope, un câble bon conducteur terminé par un faisceau métallique.

— Sur la cause du silhouettage photographique. Note de M. Adrien Guébhard.

— Sur les poids atomiques de l'hydrogène et de l'azote et la précision atteinte dans leur détermination. Note de M. Leduc.

En prenant pour poids atomique de l'oxygène 16, pour celui de l'hydrogène on trouve 1,0076. Pour l'azote, on a 14,005. Enfin, il est à remarquer que, pour ces déterminations, les méthodes physiques sont plus précises que les méthodes chimiques.

— Sur l'acide lactique droit. Note de MM. E. Junfleisch et Godchot.

L'extraction de l'acide lactique-*d* des lactates *d* entraîne, dans certaines conditions, la transformation plus ou moins avancée de l'acide lactique — *d* en acide lactique $(d + l)$. Pour obtenir l'acide lactique *d* exempt d'acide lactique $(d + l)$, on part du lactate-*d* de quinine.

L'action prolongée des alcalis et plus particulièrement celle de la baryte changeant facilement l'acide *d* en acide inactif, les alcalis ne doivent être employés qu'à une température basse et sans grand excès. La conversion du lactate-*d* de quinine en lactate-*d* de zinc exige, dès lors, certaines précautions. A une solution saturée à froid de lactate-*d* de quinine, on ajoute un tiers de son volume d'alcool amylique, puis de l'eau de baryte saturée et froide jusqu'à déplacement complet de la quinine qui, par une agitation lente, passe dans l'alcool amylique. La solution aqueuse, devenue alcaline et épuisée de quinine par de nouvel alcool amylique, contient du lactate *d* de baryum ; elle est débarrassée de la baryte en excès par le gaz carbonique et filtrée. On décompose exactement à froid le lactate-*d* de baryum par l'acide sulfurique dilué, on filtre et on neutralise au carbonate de zinc ; enfin, on évapore au bain-marie la solution limpide, jusqu'à cristallisation du lactate-*d* de zinc. Les cristaux de ce sel, déposés dans plusieurs cristallisations successives, ont des propriétés identiques ; ils présentent la composition

$$(C^3H^5O^3)^2Zn + 2H^2O$$

Le pouvoir rotatoire du lactate-*d* de zinc augmente fortement quand s'accroît la dilution de la solution aqueuse. En outre, la détermination du pouvoir rotatoire du lactate-*d* de zinc se complique parfois par la présence dans les liqueurs de lactyllactate-*d* de zinc.

L'hydrogène sulfuré ne décompose pas complètement le lactate-*d* de zinc ainsi que l'a remarqué Wislicenus. En outre, les solutions aqueuses des acides lactiques, dès qu'elles sont un peu concentrées, se chargent, à chaud et même à froid, d'acides lactyllactiques. Aussi pour isoler l'acide lactique-*d* de son sel de zinc, on opère ainsi qu'il suit :

La solution froide de lactate-*d* de zinc est traitée jusqu'à refus par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée est débarrassée de ce dernier par séjour sous une cloche, à côté de chaux vive, est agitée avec l'éther qui dissout l'acide; à cause de la forte quantité d'eau présente, il faut répéter un grand nombre de fois les agitations avec de nouvel éther. Les liqueurs éthérées réunies sont évaporées sous une cloche en présence d'acide sulfurique ; afin d'atténuer la formation d'acide lactyllactique-*d*, on les a, au préalable, mélangées d'eau, il reste finalement une solution aqueuse d'acide lactique-*d* aussi pure que possible. Si l'on concentre cette solution au bain-marie ou bien par distillation dans le vide, la vapeur d'eau entraîne beaucoup d'acide lactique-*d*. En même temps, et d'autant plus qu'on a opéré à une température plus élevée, il se forme de l'acide lactyllactique-*d*, facile à reconnaître par son pouvoir rotatoire, lévogyre et très élevé, $\alpha_D = 150°$ environ.

L'acide lactique *d*, qui peut être obtenu à l'état cristallisé, constitue des aiguilles prismatiques d'un aspect nettement différentde celui des cristaux de l'acide lactique $(d + l)$; ils fondent vers 25°-26°, soit 7 ou 8° plus haut que l'acide lactique $(d + l)$, toutefois l'extrême hygroscopicité des cristaux des acides lactiques cristallisés impose quelques réserves au sujet de ces chiffres.

— Action de l'amalgame de magnésium sur la diméthylcétone. Note de MM. Couturier et L. Meismer.

L'amalgame de magnésium réagit énergiquement sur l'acétone pure et sèche. Il se produit une masse pulvérulente blanc grisâtre dont l'analyse a été impossible, en raison, d'une part, de la présence d'un peu de mercure finement divisé qu'elle retient mécaniquement; et, d'autre part, de son instabilité à l'humidité. Cependant, humectée à l'eau glacée et épuisée à l'eau bouillante, cette masse laisse déposer une abondante cristallisation d'hydrate de pinacone.

$$2(CH^3 - CO - CH^3) + Mg = \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C\overset{\diagup O.\,MgO \diagdown}{\rule{3em}{0.4pt}}C\!\!<\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C\overset{\diagup O.\,MgO \diagdown}{\rule{3em}{0.4pt}}C\!\!<\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} + H^2O = MgO + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>COH - COH\!<\!\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$$

D'après cette équation, il faudrait employer 2 molécules d'acétone pour 1 atome de magnésium, mais, en réalité, il en intervient trois. Il semble qu'une molécule d'acétone est fixée comme molécule de cristallisation que l'on retrouve dans les eaux-mères de l'hydrate de pinacone.

Soumis à la distillation sèche dans l'espoir d'obtenir l'oxyde de tétraméthyléthylène

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C \overset{O}{\frown} C <\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

par séparation de magnésie, la combinaison céto-magnésienne a fourni, à la température de 250° à 300°C., un mélange de pinacoline (produit principal), d'acétone, d'alcoolisopropylique et d'oxyde de méthyle. La pinacoline provient d'une transposition moléculaire aux dépens de l'oxyde de tétraméthyléthylène

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C \overset{O.\ MgO}{\text{———}} C <\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} = CH^3 - CO.\ C \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} + MgO$$

l'oxyde de mésityle se produit par déshydratation de l'acétone sous l'influence de la magnésie.

— Sur l'acide oxéthylecrotonique. Note de M. Lespiau.

Dans une précédente communication, l'auteur a indiqué la préparation des acides

$$CH^2OC^2H^5 - CHOH - CH^2 - CO^2H$$

et

$$CH^2OC^2H^5 - CHCl - CH^2 - CO^2H$$

ainsi que celle de leurs nitriles ; il a pu passer, de ces composés, à l'acide non saturé

$$CH^2OC^2H^5 - CH = CH - CO^2H$$

et de ce dernier à un acide éthylérythrique

$$CH^2OC^2H^5 - CHOH - CHOHCO^2H$$

Pour créer la double liaison $\alpha\beta$, on peut partir de l'éther

$$CH^2OC^2H^5 - CHOH - CH^2 - CO^2CH^5$$

l'additionner de la moitié de son poids d'acide phosphorique anhydre et le distiller ensuite sous une pression légèrement réduite, la même opération peut être effectuée sur le nitrile correspondant à cet éther, on arrive ainsi à un éther et à un nitrile non saturé qu'on peut obtenir aussi en traitant par l'éthylate de sodium l'éther

$$CH^2OC^2H^4 - CHCl - CH^2 - CO^2C^2H^5$$

ou le nitrile qui s'y rattache. En outre, l'action de la chaleur seule permet de passer des mêmes composés saturés aux mêmes corps éthyléniques, mais les rendements sont moins bons.

Le nitrile $CH^2OC^2H^5 - CH = CH - CAz$ est un liquide incolore, bouillant à 190°-191° sous 750 millimètres, cristallisant quand on le refroidit avec du chlorure de méthyle. Il fixe également 1 molécule d'acide chlorhydrique.

L'acide $CH^2OC^2H^5 - CH - CH\ CO^2H$ est un corps blanc solide soluble dans l'éther, la ligroïne, le benzène, l'alcool qui, par évaporation, l'abandonnent cristallisé. Il fond à 45° C., bout à 145-146° sous 26 millimètres. Son éther éthylique bout à 201°-203° sous 760 millimètres.

Pour préparer l'acide éthylérythrique, on dissout 10 grammes d'acide oxyéthylcrotonique fondant à 45° dans l'eau. On ajoute ensuite assez de baryte pour avoir une réaction franchement alcaline et l'on maintient le tout à 0° C. pendant qu'on ajoute, goutte à goutte, 14,5 gr. de permanganate de baryum dissous dans 750 centimètres cubes d'eau. L'addition terminée, on fait passer un courant d'acide carbonique, on fait ensuite bouillir, on filtre, on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique, le baryum reste en solution. Après une nouvelle ébullition, on filtre, puis on évapore sur l'acide sulfurique. On obtient un mélange de deux sortes de cristaux que l'on sépare par le benzène bouillant en quantité aussi faible que possible, il se précipite par refroidissement de l'acide éthylérythrique, tandis que l'autre produit resté en solution est l'acide éthylénique, d'où l'on est parti. L'acide éthylérythrique

$$CH^2OC^2H^5 - CHOH - CHOH - CO^2H$$

fond à 90°-92°.

— Sur une méthode de dosage volumétrique de l'hydroxylamine. Note de M. L.-J. Simon.

L'action réductrice de l'hydroxylamine vis-à-vis du permanganate de potassium, varie dans des limites très étendues suivant la nature de l'acide auquel elle est combinée et suivant d'autres facteurs. Devant l'impossibilité qui résulte de ces faits de doser l'hydroxylamine par réduction du permanganate ou liqueur acide, il faut avoir recours à un artifice qui consiste à additionner le sel neutre d'hydroxyl-

amine d'où excès d'oxalate disodique. A la solution neutre de nitrate d'hydroxylamine, ajoutons la quantité équivalente d'oxalate disodique calculée d'après l'équation :

$$\text{(I)} \qquad 2\,(AzO^3H.\ AzH^2OH) + C^2O^4Na^2 = 2\,NaAzO^3 + C^2H^4O^2.\ 2\,(AzH^2OH)$$

Versons le permanganate dans cette solution ; il est décoloré, et l'on est averti, par un *virage très précis*, de la fin de l'oxydation. La quantité d'oxygène employée correspond exactement à ce qu'exigerait l'oxalate d'hydroxylamine.

$$\text{(II)} \qquad 2\,MnO^4K + 4\left[C^2O^4H^2 2\,AzH^2OH)\right] = 2\,C^2O^4Mn + 2\,C^2O^4KH + Az^2O + 6\,Az + 15\,H^2O$$

1 molécule d'hydroxylamine réduit donc, dans ces conditions, 0,25 mol. de permanganate. Si on opère en employant des quantités variables d'oxalates disodiques. On arrive aux conclusions suivantes :

1° Le nitrate d'hydroxylamine additionné d'une quantité d'oxalate disodique supérieure à une demi-molécule se comporte à l'oxydation comme l'oxalate d'hydroxylamine pur ;

2° Le nitrate d'hydroxylamine additionné d'une quantité d'oxalate inférieure à une demi-molécule se comporte à l'oxydation comme si tout cet oxalate était transformé en oxalate d'hydroxylamine et comme si ce sel et l'excès de nitrate réduisaient complètement le permanganate, chacun selon sa loi particulière en liqueur neutre. Il convient donc pour arriver à une valeur approchée à un centième, d'opérer successivement avec un excès d'oxalate puis avec une quantité par défaut inférieure à celle indiquée d'après l'équation (1).

— Glycérophosphate de pipérazine. Note de M. A. Astruc.

Le glycérophosphate acide de pipérazine a été préparé avec de l'hydrate de pipérazine solide cristallisé à 6 molécules d'eau, répondant à la formule $C^4H^{16}Az^2CH^2O$ et de l'acide glycérophosphorique en solution commerciale du corps pur à 20 % d'acide anhydre. Le sel obtenu est une masse pâteuse filante soluble dans l'eau en toutes proportions. Il répond à la formule.

$$PO \left\langle \begin{array}{l} OH\ C^4H^{10}Az^2. \\ OH \\ OC^3H^5\,(OH)^2 \end{array} \right. \qquad \qquad \left. \begin{array}{r} HO \\ HO \\ (HO)^2H^5C^3O \end{array} \right\rangle P.H^2O$$

Au point de vue acidmétrique la solution de glycérophosphate acide de pipérazine est très sensiblement neutre à l'hélianthine A et acide en présence de la phtaléine du phénol. La neutralisation vis-à-vis de ce dernier colorant exige pour 1 molécule de corps 3 molécules d'alcali.

Le glycérophosphate neutre s'obtient au moyen du sel acide ; il peut suivant le mode de préparation se présenter sous forme d'une poudre blanche amorphe, soit sous forme de lamelles cristallisées. Ce sel est fusible à 155° en se décomposant, il est soluble en toutes proportions dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu, et très peu soluble dans l'alcool à 95 et 90°.

Le glycérophosphate neutre se comporte comme un corps à la fois acide et alcalin : acide à la phtaléine du phénol et alcalin au méthylorange. Une molécule de base neutralise vis-à-vis du premier colorant et une molécule d'acide monobasique vis à-vis du second.

— Sur les bases expérimentales de l'hypothèse rétractaire. Note de M. G. Friedel.

— Les exigences du tabac en principes fertilisants. Note de MM. Ch. Girard et Rousseaux.

La culture du tabac peut être considérée comme une des moins exigeantes pour l'acide phosphorique et parmi les plus exigeantes pour l'azote, la chaux et la potasse ; une des caractéristiques les plus importantes de cette culture est la rapidité extrême de sa végétation. Cette plante se révèle en outre comme ayant une consommation intense et de beaucoup supérieure à celle des autres cultures. Enfin l'étude de la culture du tabac a conduit a cette conclusion importante, c'est que les engrais chimiques à élément facilement assimilables répondent le mieux aux exigences d'une récolte qui absorbe beaucoup en peu de temps.

— La genèse des gamètes et l'anisogamie chez les *Monocystis* du Lombric. Note de M. Louis Brasil.

— Les Alpheidœ des Laquedives et des Maldives. Note de M. Coutière.

— Stérilité et alopécie chez les cobayes soumis antérieurement à l'influence d'extraits ovariens de grenouille. Note de M. Gustave Loisel.

— L'antidote de la nicotine. Note de M. C. Zalackas.

Le suc de *nasturtium officinale* injecté à temps a une action bienfaisante. Le contenu d'une seringue de Pravaz remplie de suc de *nasturtium* exprimé à froid, filtré puis chauffé au bain-marie et additionné de 0.30 gr. de caféine a donné des résultats très favorables.

— De l'abaissement de la pression artérielle au-dessous de la normale par la d'arsonvalisation. Note de MM. A Moutier et A. Challamel.

— Modification du spectre de la méthémoglobine sous l'action du fluorure de sodium. Note de MM. J. Ville et E. Dervien.

— Sur les dépôts de l'Eocène moyen du Sénégal. Note de M. J. Chautard.

— Sur les phénomènes de capture de cours d'eau datant du xvii[e] du xviii[e] et du début du xix[e] siècle prouvés par documents cartographiques. Note de M. E. Fournier.

— Résultats d'une année d'étude de la conductibilité électrique de l'eau du Rhône à Lyon. Note de M. Chanoz.

— Ouverture d'un pli cacheté déposé par M. G. Marié contenant un mémoire intitulé : « Les oscillations des ressorts et la stabilité des véhicules de chemin de fer ».

— M. J. Grunberg adresse une note sur la « stabilité des dirigeables ».

— M. Emm. Pozzi-Escot adresse une note intitulée : « Action de l'iodure d'éthylmagnésium sur les thioürées ; synthèse du diamidoéthylcarbinol.

Séance du 20 mars. — M. le Secrétaire annonce que le tome CXXXVIII des *Comptes Rendus* est en distribution au Secrétariat.

— Recherches thermiques sur la strychnine et la brucine. Note de MM. Marcelin Berthelot et Gaudechon.

Voici quelques chiffres :

	calories
Strychnine, chaleur de formation par les éléments	+ 53,6
» » combustion pour le poids moléculaire.	+ 2 689,9 à volume constant
» » » » »	+ 2 685,9 à pression constante
Chlorhydrate, chaleur de dissolution, sel hydraté	+ 5,80
» » » sel anhydre	+ 1,20
» » de formation	+ 25,6
Sulfate neutre, chaleur de dissolution	+ 3,12
» acide anhydre, chaleur de dissolution	+ 1,29
» » hydrate, » »	+ 4,33
Brucine, chaleur de formation par les éléments	+ 132,6
» » combustion à volume constant	+ 2 931,5
» » » à pression constante	+ 2 933,5
Chlorhydrate, chaleur de dissolution.	— 6,96
Sulfate » »	+ 23 pour $Cr^2 + SO^4H^2$

C'est sans doute pendant sa dernière maladie que M. Marcelin Berthelot a fait ce travail de laboratoire. Enfin les observations du *Moniteur scientifique* ont porté et M. Marcelin Berthelot s'est décidé à faire suivre son nom de celui de son collaborateur M. Gaudechon. Mais que celui-ci ne chante pas trop tôt victoire. Il est probable que ce travail, étant donné les habitudes de délayage du Sous-Moissan du Collège de France, paraîtra dans les *Annales de chimie et de physique*. Or, M. Gaudechon fera bien d'ouvrir l'œil pour ne pas être victime du même tour d'escamotage qu'en août 1903, dans les mêmes *Annales*. On se rappelle, comme nous l'avions relevé dans le *Mercure scientifique* de septembre 1903, page 140, que ce numéro d'août 1903 des *Annales de chimie et de physique* renfermait un travail très étendu de MM. Marcelin Berthelot et Gaudechon sur les alcaloïdes des quinquinas. Supprimer purement et simplement le nom du collaborateur qui avait tout fait, c'était difficile et s'exposer à un refus de collaboration ultérieure. Voici le truc employé par M. Marcelin Berthelot et que nous rappelons aux distributeurs du prix Nobel. Le mémoire intitulé : « Recherches sur les alcaloïdes des quinquinas » et qui avait 40 pages, parut *à la suite* d'un premier article de M. Berthelot intitulé : « Recherches sur les impuretés de l'oxygène », de quelques pages ; et d'un deuxième article du même auteur de 2 pages : « Sur la transformation du diamant carbone noir (charbon) pendant son oxydation ».

Toujours les grands mémoires paraissent *en tête* des Recueils et les bricoles à la fin. Mais comme les « Recherches sur les alcaloïdes des quinquinas » devaient être signées par MM. Marcelin Berthelot et Gaudechon et le numéro des *Annales* envoyé aux membres du prix Nobel qui, voyant le nom de Gaudechon, auraient de suite conclu qu'il était l'auteur véritable du travail, M. Marcelin Berthelot opéra de la façon suivante :

Il fit paraître le travail signé Berthelot et Gaudechon à la suite des deux articles signés Berthelot et comme par hasard au *recto* et *en fin de page*. Après le titre, il n'y a que deux lignes d'imprimées. Le *recto* portant en haut de la page l'indication du sujet traité, le nom du collaborateur ne pouvait s'y trouver ; quant au *verso* qui donne en haut de la page le nom des auteurs, il portait la seule mention suivante : Berthelot. Si bien que de la page 444 à la page 480 on pouvait lire.

verso	recto
Berthelot.	Alcaloïdes des quinquinas
Berthelot.	Alcaloïdes des quinquinas
Berthelot.	Alcaloïdes des quinquinas
. . . .	. . . .

Escamoté le nom du collaborateur !

Quel travailleur, se seraient dit les membres du prix Nobel en feuilletant négligemment le numéro des *Annales* ! Malheureusement pour lui, les articles de Naudin ont ouvert à l'étranger des horizons nouveaux qui limitent de plus en plus le champ très restreint de ce qui lui appartient réellement ; en même temps qu'ils ont fait connaître ce qui se dit couramment en France dans les laboratoires, et dont l'exemple ci-dessus n'est qu'un faible échantillon. Nous raconterons un jour comment Ogier vit toutes ses mesures calorimétriques prises pendant les vacances de 1879, et dont M. Marcelin Berthelot lui avait demandé communication, imprimées subrepticement, d'après son manuscrit dans la première édition de la Thermochimie de M. Marcelin Berthelot, accompagnées de l'accolade donnant le nom de l'opérateur. Seulement au lieu de [O], on lisait [B]. C'est comme cela que l'on arrive bon premier.

— Sur les variations d'éclat et les éclipses totales des images primaires formées sur la rétine par de très faibles sources lumineuses de valeur constante par M. A. Chauveau.

— Sur la valeur de l'atome d'hydrogène. Note de M. Forcrand.

L'expérience ne nous a jamais dit que l'atome d'hydrogène était monovalent, ce n'est que pour sim-

plifier les choses que cette conception simple a suffi pendant longtemps que l'on a admis la monovalence de l'hydrogène. On pourrait tout aussi bien supposer l'hydrogène divalent.

Certains métaux monovalents donnent des sous-sels haloides et des sous-oxydes tels que Ag^2F et Ag^4O. Il est impossible d'unir Ag et F éléments monovalents, suivant des rapports d'atomes différents de l'unité. La formule Ag^4O ne peut pas non plus être développée (mais O est comme le soufre quadri et divalent).

On connaît des composés tels que ICl^3 et SF^6 qui obligent à admettre de plus en plus fréquemment que la valence d'un même élément peut varier.

Un grand nombre de sels composés saturés d'après la doctrine actuelle, s'unissent entre eux, surtout lorsqu'il s'agit de sels haloïdes alcalins tels que KCl, il est impossible de comprendre ces combinaisons.

Une multitude d'autres composés saturés, tels que l'eau, l'ammoniac, les alcools, les phénols (?) les acides, les alcalis organiques se font remarquer par leur aptitude à se combiner entre eux ou avec d'autres composés entièrement saturés.

Ces faits sont en faveur de l'adoption de la divalence de l'atome d'hydrogène.

— M. G. Lippmann présente : 1° La connaissance des temps pour l'année 1905, 2° une carte de l'éclipse totale du soleil des 29 et 39 août 1905.

— Sur la photographie de la couronne solaire au sommet du Mont-Blanc. Note de M. Hansky.

— Remarques sur la note précédente, par M. J. Janssen.

— La notion d'écart dans le calcul fonctionnel. Note de M. Maurice Frechet.

— Sur le calcul des arcs encastrés. Note de M. Pigeaud.

— Distribution et contrôle d'actions produites à distance par les ondes électriques. Note de M. Branly.

— Sur la variation du pouvoir inducteur spécifique du verre avec la fréquence. Note de MM. André Broca et Turchini.

— Sur le coefficient d'aimantation spécifique et la susceptibilité magnétique des sels. Note de M. G. Meslin.

— Sur le silhouettage photographique, réponse à la note de M. A Guébhard. Note de M. P. Villard.

— Sur l'ionisation produite entre des plateaux parallèles, par l'émanation du radium. Note de M. William Duanee.

Si l'on admet que la charge d'un ion est $e = 3 \times 10^{10}$ unités électrostatiques, on trouve que le nombre maximum d'ions de chaque signe produits en une seconde par l'unité d'émanation est

$$\frac{0,63}{e} = 2,1 - 10^9$$

Si l'énergie nécessaire pour ioniser une molécule d'air est égale à $3,10^{11}$ ergs (Stark et Langevin), l'énergie d'ionisation que peut produire l'unité d'émanation pendant sa vie est au total égal à $3,19\ 10^4$ ergs. Cette énergie pour l'émanation produite par 1 gramme de bromure de radium pendant une heure correspond à 2,7 petites calories soit environ 1/20 de la chaleur totale dégagée par le bromure de radium pendant le même temps.

Si l'émanation en équilibre au bout d'un temps prolongé avec un gramme de bromure de radium est égale à celle qui occupe 0,300088 cent. à l'état gazeux à 0° et 760 millimètres de pression (Ramsay et Soddy) et si le nombre de molécules dans chaque centimètre cube multiplié par la charge d'un ion est égal à $1,24 \times 10^{10}$ (Townsend) on peut en conclure qu'une molécule d'émanation produit en se détruisant 14 500 ions de chaque signe. L'énergie utilisée en produisant ces ions est égale à $4,4 \cdot 10^{-7}$ ergs, soit environ 1/13 de l'énergie d'une particule α trouvée par Rutherford.

— Diazoaminés de la diphénylamine dérivant des homologues de l'aniline et des naphtylamines. Note de MM. Léo Vignon et A. Simonet.

Une série de combinaisons diazoaminées dérivant des diazoïques de l'aniline et de ses produits de substitutions calculées avec la diphénylamine ont déjà été obtenues (*C. R.*, 2 mai, 10 octobre 1904.)

Les homologues de l'aniline se prêtent à la même réaction.

Orthotoluidine. Le diazoaminé est une huile rouge s'épaississant à froid sans se solidifier.

Métatoluidine. Poudre rouge brun soluble dans l'éther et l'alcool, facilement cristalisable dans l'alcool, se décomposant vers 135-140° C.

Paratoluidine. Huile rouge brun, perdant de l'azote à la température ordinaire.

Orthoxylidine. Diazoaminé se solidifiant au bout de quelques jours et fondant alors à 100-110° et se décomposant à 125°.

Métaxylidine. Huile rouge présentant les réactions des diazoaminés.

Paraxylidine. Aucune réaction ne se produit dans les conditions indiquées, même en chauffant à 50° C.

α-naphytalamine. Il y a production d'α-naphtyldiazodiphénylamine, mais ce corps n'a pu être isolé à l'état de pureté. Avec la β-naphtylamine on obtient une huile rougeâtre présentant les caractères des diazoaminés.

Par contre, les bases suivantes, les trois monoaminophénols, l'acide o-aminobenzoïque et l'acide o-aminosalicylique ne fournissent pas les dérivés diazoaminés avec la diphénylamine.

— Caractérisation des lactones au moyen de l'hydrazine. Note de MM. Blaise et Luttringer.

Ce procédé de caractérisation consiste à faire réagir l'hydrate d'hydrazine sur les lactones. On chauffe au bain-marie la lactone avec un excès d'hydrate et d'hydrazine, jusqu'à ce que l'eau ait été éliminée. Par refroidissement, le résidu se prend en une masse cristalline que l'on redissout dans une quantité convenable d'acétate d'éthyle absolu bouillant. La solution obtenue dépose au bout de peu de

temps des cristaux qui résultent de la combinaison d'une molécule d'hydrazine et de lactone. Les composés ainsi obtenus sont très solubles dans l'eau et l'alcool, mais presque insolubles dans l'éther absolu. Ils se dissolvent facilement dans l'acétate d'éthyle absolu bouillant, mais sont peu solubles à froid dans ce dissolvant. Ces *hydrazinolactones* se forment quantitativement et ont un point de fusion bien défini. Ils sont donc très propres à caractériser les lactones.

Les hydrazinolactones ne constituent pas les hydrazides des acides alcools correspondant aux lactones, mais bien des produits d'addition résultant de la fixation de la molécule d'hydrazine sur le groupement CO.

$$\begin{matrix} O & \text{———} & \\ \| & & | \\ C & \ldots\ldots & C = O \end{matrix} \quad \longrightarrow \quad \begin{matrix} C & \text{———} & \\ | & & | \\ C & \ldots\ldots & C \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagup AzH - AzH^2 \\ \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

Ce fait est mis en évidence par leurs propriétés chimiques, les hydrazinolactones réagissant comme l'hydrazine elle-même bien que plus lentement avec régénération de lactone.

La méthode s'applique aussi aux lactones δ. Il est bon de remarquer seulement que, dans le cas de certaines lactones δ tertiaires il peut être nécessaire d'exposer deux ou trois fois au bain-marie avec l'hydrate d'hydrazine.

— Sur le menthone dérivé des thymomenthols. Note de M. Léon Brunel.

Le thymol, sous l'influence de l'hydrogène, donne un thymomenthol qui par isomérisation par l'action des acides donne un second thymomenthol. L'acétone obtenu par oxydation de chacun de ces thymols au moyen de l'acide chromique en solution acétique en quantité exactement nécessaire est la même pour les deux thymols. Le thymomenthone ainsi préparé est un liquide mobile incolore, à odeur de menthone naturel, de densité 0,911 à 0°, bouillant sans altération à 212° sous la pression normale, ne cristallisant pas à 10°. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Hydrogéné par le sodium en solution alcoolique ou par le nickel et l'hydrogène, il donne le β-thymomenthol.

Le thymomenthone ne se combine pas aux bisulfites alcalins. Il donne des combinaisons cristallisées avec le semicarbazide et l'hydroxylamine.

La thymomenthonesemicarbazone $C^{10}H^{18} = Az - AzH - CO - AzH^2$ est en aiguilles fusibles à 159°. La thymomenthonoxime $C^{10}H^{18} - Az - OH$, fond à 80°. Réduite en solution alcoolique par le sodium, elle donne la thymomenthylamine, base liquide incolore, d'odeur forte, désagréable, bouillant à 208°.

— Sur l'acétal bromé. Note de MM. P. Freundler et Ledru.

L'acétal bromé obtenu par la méthode de Pinner, bromuration directe de l'acétal, donne de mauvais rendements. Fischer a modifié ce procédé en opérant en présence de carbonate de calcium. Pour avoir de meilleurs rendements, il faut éviter que la température monte au-dessus de 0° et qu'il y ait dégagement d'acide carbonique. A cet effet, on soumet le mélange d'acétal bromé et de carbonate calcaire à une agitation mécanique constante pendant plusieurs heures, et en traitant ensuite le produit brut par un excès d'alcool bromhydrique à 2,5 %. Dans ces conditions 100 parties d'acétal fournissent 115 parties d'acétal bromé, bouillant à 81°-82° sous 27 millimètres, 28 millimètres. En même temps, il y a production d'un polymère de l'aldéhyde bromocétique.

On peut préparer l'acétal bromé en partant du paraldéhyde. On brome le paraldéhyde séché en agitant mécaniquement et en opérant entre 5° et 0°. Le liquide rouge foncé et limpide ainsi obtenu est ensuite additionné d'alcool absolu en excès, puis versé après 12 heures sur de la glace et du carbonate de potassium. L'huile qui se sépare est décantée, séchée et fractionnée dans le vide. On obtient ainsi en bromacétal environ deux fois le poids du paraldéhyde employé. Le produit accessoire le plus important qui se forme dans cette réaction est l'aldéhyde tétrabromobutyrique. $CH^2Br.\ CHBr.\ CBr^2.\ CHO$. Un procédé analogue a permis de préparer le bromocétal méthylique qui se présente sous la forme d'un liquide mobile, presque inodore, bouillant à 53°,5-54°, sous 21 millimètres. L'acétal bromé échange assez facilement son atome de brome en milieu alcalin contre un résidu aminé, hydroxylé ou alcoyloxylé. En milieu acide il se montre peu apte à fournir des condensations intéressantes vis-à-vis du magnésium en poudre, l'acétal bromé se conduit d'une façon curieuse et donne à la température de 110°-115° de l'oxyde d'éthylamyle du bromure et de l'éthylate de magnésium

$$2\,CH^2Br - Br\!\!\begin{matrix} \diagup OC^2H^5 \\ \diagdown OC^2H^5 \end{matrix} + Mg = MgBr^2 + Mg\,(C^2H^5O)^2 + 2\,CH^2 : CH - OC^2H^5$$

Si l'on continue à chauffer, le peu d'acétal bromé non décomposé réagit sur l'éthylate et donne l'éthoxyacétate.

$$2\,CH^2Br - CH\!\!\begin{matrix} \diagup OC^2H^5 \\ \diagdown OC^2H^5 \end{matrix} + Mg\!\!\begin{matrix} \diagup OC^2H^5 \\ \diagdown OC^2H^5 \end{matrix} = 2\,C^2H^5O.\ CH^2 - CH\!\!\begin{matrix} \diagup OC^2H^5 \\ \diagdown OC^2H^5 \end{matrix} + MgBr^2$$

Les essais faits pour condenser l'acétal bromé avec une cétone, en présence du magnésium ou avec le dérivé magnésien, tel que celui du benzène bromé, ont absolument échoué. Il en est de même de ceux entrepris pour le condenser avec l'éther acétylacétique sodé

— Remarques sur la réaction de la diphénylamine. Note de M. Isidore Bay.

La coloration bleue interne qui donne le sulfate de diphénylamine avec l'acide nitrique est considérée comme caractéristique de cet acide. Or, un grand nombre d'agents oxydants la donnent et même après un certain temps d'exposition à l'air.

— Sur les propriétés antiseptiques de certaines fumées et sur leur utilisation. Note de M. A. Trillat.

L'aldéhyde formique se forme dans les combustions usuelles : c'est ce qui explique l'action antiseptique de certaines d'entre elles qui, du reste, ont été employées dès la plus haute antiquité comme procédé de désinfection.

— Effets du phosphore sur la coagulabilité du sang. Origine du fibrinogène. Note de MM. Doyon, Morel et Kareff.

L'intoxication subaiguë des chiens par l'huile phosphorée détermine : *a*) la dégénérescence graisseuse du foie ; *b*) la disparition du fibrinogène du sang ; *c*) l'incoagulabilité du sang. Les modifications du sang dépendent étroitement des lésions du foie, de telle sorte que le fibrinogène provient certainement de cet organe.

— Dérivé du processus d'excitation pour différents muscles. Note de M. et Mme Lapicque.

— Sur l'indépendance anatomique et fonctionnelle des lobes du foie. Note de M. H. Sérégé.

— Etude expérimentale des relations entre la pression artérielle et la ventilation pulmonaire dans l'anesthésie par le chloroforme. La polypnée est une cause déterminante des accidents de la chloroformisation. Note de M. J. Tissot.

— Sur la mesure de l'énergie disponible par un dynamomètre totaliseur enregistreur. Note de M. Ch. Henri.

— L'aire cardiaque chez les tuberculeux guéris. Note de M. H. Guilleminot.

— M. J.-D. Cartier adresse une note : *Sur la gamme musicale.*

Séance du 27 mars. — Sur les vases de silice fondue et leur emploi en chimie, par M. Berthelot.

Nous savons tous que le quartz est moins fusible que le verre utilisé dans les laboratoires.

— Sur les vases de silice fondue. Leur perméabilité. Note de M. Berthelot.

— M. le général Bassot, directeur de l'Observatoire de Nice, adresse une note sur une observation de la Comète de Giacobini.

— Construction dans un milieu opaque homogène des rayons lumineux qui y pénètrent par une face plane. Note de M. Boussinesq.

— Sur le Surra et sur les différenciations des Trypanosomiases, par MM. Laveran et Mesnil.

1° Le surra de Maurice est le même que le surra de l'Inde.

2° On peut admettre à l'heure actuelle, pour le surra, trois variétés qui sont, par ordre de virulence décroissante : le surra de l'Inde, le surra de Maurice et la mbori.

3° La méthode qui a servi à différencier le surra de Nagana a donné d'excellents résultats pour l'étude de variété du surra.

— Sur les plantes houillières du sondages d'Eply, Lesménils et Pont-à-Mousson (Meurthe-et-Moselle). Note de M. R. Zeiller.

— Sur les dérivés monochlorés du méthylcyclohexane. Note de MM. Paul Sabatier et Alp. Mailhe.

Le méthylcyclohexane, issu de l'hydrogènation directe du toluène, par la méthode Sabatier et Senderens subit régulièrement des substitutions sous l'action du chlore gazeux. Au voisinage de la température ordinaire. Le fractionnement du liquide obtenu en sépare un produit monochloré, de formule $C^7H^{13}Cl$ qui bout à 157-159° sous la pression ordinaire et paraît semblable à celui que Milkowski avait obtenu par chloruration directe de l'heptanaphtalène du Caucase. Il se produit, en même temps, des dérivés di, tri et tétrachlorés. Contrairement à ce qui a lieu avec le cyclohexane, on n'a pas pu obtenir de dérivé cristallisé. Malgré les rectifications opérées sur le dérivé monochloré on n'a pu obtenir de produit pur, car le point d'ébullition est toujours resté compris entre 157-159°.

Les dérivés monochlorés du méthylcyclohexane sont théoriquement au nombre de cinq. Le chlore pouvant être substitué dans le groupe CH^2 (dérivés primaires), dans le groupe CH^2 (dérivés secondaires ortho, méta ou para) enfin dans le groupe CH (dérivés tertiaires). Ces chlorures ne sont autres que les éthers chlorhydriques des méthylcyclohexanols correspondants.

Le méthylcyclohexanol $C^6H^{11}CH^2OH$ obtenu par l'action du trioxyméthylène sur le chlorure de cyclohexylmagnésium fournit le dérivé chloré primaire $C^6H^{11}CH^2Cl$ liquide incolore $d_0^0 =$ 10038 ; ébullition 166° sous 760 millimètres (corrigé).

Les trois méthylcyclohexanols secondaires préparés facilement par l'hydrogénation directe des trois crésols en présence du nickel réduit fournissent :

1° Un dérivé orthochloré bouillant à 156° $d_0^0 =$ 1,001 ;
2° » méta » » 157° $d_0^0 =$ 1,001 ;
2° » para » » 158° $d_0^0 =$ 0,992.

Le méthylcyclohexanol tertiaire (1,1) préparé par l'action de cyclohexanone sur l'iodure de méthylmagnésium fournit le chlorure tertiaire qui bout à 148-149°, avec destruction partielle $d_0^0 =$ 0,996.

D'après l'examen des points d'ébullition des cinq derniers chlorés on voit que le méthylcyclohexane chloré ne doit contenir que des dérivés secondaires. C'est ce que l'expérience démontre, soit en quantité : 2/5 du chlorure secondaire ortho et 3/5 du chlorure secondaire méta.

— M. Grandidier présente une série de cartes de l'archipel arctique américain.

— M. Giard fait hommage à l'Académie d'une brochure intitulée : « Les tendances actuelles de la morphologie et ses rapports avec les autres sciences ». Conférence faite au Congrès des Sciences et des Arts de l'Exposition de Saint-Louis.

M. Vant'Hoff est nommé membre Correspondant pour la section de mécanique en remplacement de M. Gibbs décédé.

— Ephéméride pour la recherche de la première comète périodique de Tempel (1867-11) en 1905. Note de M. R. Gautier.

— Sur la loi de Coulomb. Note de M. L. Lecornu.

— Sur un nouveau dispositif pour l'emploi des méthodes de spectroscopie interférentielle. Note de M. Ch. Fabry.

— Electromètre à sextants et à aiguille neutre. Note de M. Guinchant.

— Oxydation des métaux à froid en présence de l'ammoniaque. Note de MM. C. Matignon et G. Desplantes.

La présence de l'ammoniaque rend possible ou active à la température ordinaire, l'oxydation lente d'un grande nombre de métaux, mercure, argent, nickel, cobalt, molybdène, tungstène, etc.; on retrouve ici quoiqu'à un moindre degré, une propriété connue depuis longtemps pour le cuivre.

— Etudes cryoscopiques faites dans l'acide cyanhydrique. Note de M. Lespieau.

D'après les mesures de Kahlenberg, la constante diélectrique de l'acide cyanhydrique, est supérieure à celle de l'eau ; si dans les idées émises par Nernst et Thomson sont justifiées, les corps électrolytiquement dissociés par l'eau doivent l'être à un plus haut degré par l'acide prussique.

Des observations faites sur le point de congélation d'un certain nombre de corps dans l'acide cyanhydrique, on peut en admettant les idées que l'on se fait sur les ions conclure, pour les acides trichloracétique et sulfurique, que ces deux acides, quoique fortement dissociés électrolytiquement en solutions aqueuses, ne le sont pas sensiblement en solutions cyanhydriques de même concentration, et ceci s'accorde parfaitement avec les observations de Kahlenberg, d'après lequel les solutions seraient mauvaises conductrices. Les idées de Nernst ne s'appliquent donc pas dans ce cas, du moins sans correction.

Par contre, suivant Kahlenberg les solutions cyanhydriques des sels de potassium sont meilleures conductrices que les solutions aqueuses de même concentration. Or, elles fourniraient, d'après l'auteur, des abaissements doubles de ceux observés pour l'alcool absolu, le chloroforme, le benzène, l'acide trichloracétique, l'acide sulfurique, tout se passe comme si l'iodure et le nitrate de potassium sur lesquels on a opéré étaient presque dissociés en deux ions.

— Ethylate ferrique. Note de M. Paul Nicolardet.

D'après cette note l'éthylate ferrique soluble de Grimaux n'existerait pas plus que l'hydrate ferrique soluble.

— Sur les urées substituées de la leucine naturelle. Note de MM. Hugounenq et Morel.

La carbimide de l'éther éthylique de la leucine

$$\mathrm{COAzHCH}\begin{cases}\mathrm{CH^2 - CH}\begin{cases}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\end{cases}\\ \mathrm{COOC^2H^5}\end{cases}$$

a permis de préparer quelques urées substituées :

1° *Acide leucine hydantoïque.* Une molécule de la carbimide réagit sur une molécule d'ammoniaque en solution aqueuse. L'éther saponifié donne l'acide leucine hydantoïque

$$\mathrm{CO}\begin{cases}\mathrm{AzH - \underset{\displaystyle COOH}{CH} - CH^2 - CH}\begin{cases}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\end{cases}\\ \mathrm{AzH^2}\end{cases}$$

2° *Urée mixte de la leucine et de l'aniline* s'obtient en faisant réagir une molécule de carbimide sur une molécule d'aniline. Cette urée cristallise en fines aiguilles fusibles à 115° ; elle a pour formule :

$$\mathrm{CO}\begin{cases}\mathrm{AzH - CH}\begin{cases}\mathrm{CH^2}\begin{cases}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\end{cases}\\ \mathrm{COOH}\end{cases}\\ \mathrm{AzHC^6H^5}\end{cases}$$

3° *Urée symétrique de la leucine*

$$\mathrm{CO}\begin{cases}\mathrm{AzH - CH}\begin{cases}\mathrm{CH^2 - CH}\begin{cases}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\end{cases}\\ \mathrm{COOH}\end{cases}\\ \mathrm{AzH - CH}\begin{cases}\mathrm{CH^2 - CH}\begin{cases}\mathrm{CH^3}\\ \mathrm{CH^3}\end{cases}\\ \mathrm{COOH}\end{cases}\end{cases}$$

La carbimide (1 molécule) versée goutte à goutte dans une solution sodique de leucine naturelle (1 molécule) refroidie à 0° réagit quand on agite les deux liquides. L'éther obtenu donne par saponification l'urée symétrique de la leucine.

— Sur quelques iodomercurates de pyridine. Note de M. Maurice François.

La pyridine forme suivant les conditions quatre iodomercurates cristallisés. Tous ces iodomercurates subissent par action de l'eau, une décomposition limitée produisant l'iodure mercurique insoluble et

l'iodhydrate de pyridine dissous. Ils se comportent dans cette action comme l'iodomercurate d'ammonium.

— Sur la chaleur de formation de l'hydrure et de l'azoture de calcium. Note de MM. A. Guntz et Henri Basset.

Chaleur de formation de l'hydrure :

$$\text{Ca sol} + \text{H}^2 \text{ gaz} = \text{CaH}^2 \text{ sol.....} + 46{,}2 \text{ cal.}$$

Chaleur de formation de l'azoture :

$$3 \text{ Ca sol} + \text{Az}^2 \text{ gaz} = \text{Ca}^3\text{Az}^2 \text{ sol.....} + 112{,}2 \text{ cal.}$$

Chàleur d'oxydation du calcium :

$$\text{Ca sol} + \text{O gaz} = \text{CaO sol.....} + 151{,}9 \text{ cal.}$$

— Applications diverses du principe de Watt à la dissociation des carbonates de plomb et d'argent. Note de M. Albert Colson.

L'expression rationnelle de tout changement d'état réversible et hétérogène

$$L = \frac{7}{425}(u' - u)\frac{dp}{dT}$$

pour être limitée aux phénomènes comparables aux vapeurs saturées exige une condition propre aux vapeurs. Celle-ci déduite du principe de la paroi froide de Watt, en écrivant que $\frac{dp}{dT}$ est positif ; de là résulte que L est aussi positif. Donc :

Pour qu'une action hétérogène présentant une phase gazeuse, soit réversible, il faut que la chaleur de condensation L soit positive au-dessus de la température à laquelle la dissociation commence. Telle est la conclusion qui résulte de l'application du principe de Watt. Appliquée aux carbonates de plomb, elle montre que théoriquement et pratiquement, la décomposition du carbonate de plomb, comme celle du carbonate d'argent, est réversible quand on détruit les polymérisations produites par la température. Une absence complète d'eau s'oppose non seulement à la reconstitution des carbonates de plomb et d'argent, mais elle ralentit encore leur décomposition au point qu'un équilibre obtenu en 6 à 7 heures en atmosphère humide exige dix à douze fois plus de temps quand la décomposition du carbonate s'effectue en dehors de toute trace d'eau absorbable par l'anhydride phosphorique dans des conditions de chauffage identiques.

— Chaleur de formation des oximes. Note de M. Landrieu.

— Sur l'origine et la composition de l'essence de racine de benoîte, gluconde et enzyme nouveaux. Note de MM. Bourquelot et Hérissey.

Il résulte de cette note que la racine de benoîte (geum urbanum) contient un glucoside la Geine et un enzyme la Géane et que l'essence qui prend naissance par suite du dédoublement du glucoside par l'enzyme est de l'eugénol.

— Sur les bases expérimentales de l'hypothèse réticulaire. Note de M. G. Friedel.

— Sur un polynoïdien (Lepidasthenia Degueti nov. sp.) commensal d'un Balonoglosse du golfe de Californie. Note de M. Ch. Gravier.

— De la cause des variations de la longueur de l'intestin chez la *Rana Esculenta.* Note de M. Emile Yung.

— Sur la croissance en poids du cobaye. Note de Mlle Stefanowska.

— Sur les chaleurs de combustion des tissus nerveux et musculaire en fonction de l'âge, chez le cobaye. Note de M. J. Tribot.

— Contribution à l'étude de la dyscrasie acide. Note de M. A. Desgrez et de Mlle Bl. Guende.

— Action du permanganate de calcium sur les toxines tétanique diphtéritique et la tuberculine. Note de M. J. Baudran.

— Sur un cas d'ostéomalacée ayant déterminé des déformations extrêmes du squelette et terminé par une rétrocession spontanée des lésions. Note de M. P. Berger.

— Sur l'action nettement favorable des rayons X dans les adénopathies tuberculeuses non suppurées. Note de M. J. Bergonié

— Les découvertes paléontologiques de M. de Morgan en Perse. Note de M. Douvillé.

— Sur la découverte de la houille en Meurthe-et-Moselle. Note de M. C. Cavalier.

— Sur la recherche de houille en Meurthe-et-Moselle. Note de M. R. Nicklès.

— Découverte de la houille exploitable en Lorraine française. Note de M. Francis Laur.

— Sur la marche de la solidification de la Terre. Note de M. A. Leduc.

— Influence des éclipses sur le mouvement de l'atmosphère. Note de MM. W. de Fonvielle et Paul Bordé.

— Relation entre la densité et la salinité de l'eau de mer. Note de M. A. Chevallier.

— M. B. Kuriloff adresse une note « sur le peroxyde de zinc.

Séance du 3 avril. — Sur l'emploi du tube chaud et froid dans l'étude des réactions chimiques. Note de M. Marcelin Berthelot.

Evidemment Henri Sainte-Claire Deville, qui, par hasard se trouve cité, avait besoin des lumières de M. Marcelin Berthelot, pour l'interprétation de ses célèbres expériences qui prouvent exactement le contraire de ce que M. Marcelin Berthelot voudrait faire dire à la thermochimie, ainsi que Duhem l'a souvent rappelé. Plus la chimie se rapprochera d'une science théorique exacte, plus le nom de Henri Sainte-Claire Deville se détachera parmi ceux des fondateurs de cette science.

Quant à M. Marcelin Berthelot, avec toutes ses petites notes qui se détachent des *Comptes rendus*, périodiquement comme les fragments d'un Tænia solium, il sera aussi inconnu que s'il n'avait jamais existé.

— Sur la dépendance entre intégrales de différentielles totales de première et de seconde espèce d'une surface algébrique. Note de M. Emile Picard.

— Variations des spectres de bandes du carbone avec la pression, et nouveaux spectres de bande du carbone. Note de MM. Deslandres et d'Azambuja.

— Sur les graines trouvées attachées au *Pecopteris Pluckeneti* Schlot. Note de M. Grand'Eury.

En recherchant les plantes dont proviennent les graines fossiles, l'auteur a découvert des frondes déterminables de *Pecopteris Pluckeneti* (Schl), auxquelles sont fixées, non une ou quelques-unes, mais des centaines de petites graines bien conformées, ce qui prouve par le fait que des fougères du terrain houillier autres que les hénoptéridées sont à élever au rang de Gymnospermes et à placer auprès des lycadées.

— M. Gustave Lamare soumet au jugement de l'Académie un mémoire « Sur la construction d'une machine multiplicatrice rapide. »

— M. le secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance : Une brochure de M. Moissan intitulée : « La chimie minérale et ses relations avec les autres sciences. »

Les trois premiers fascicules de la « Revista de Chemica pura e applicada » fondés par le professeur A. J. Ferreira da Silva.

— Sur la nouvelle comète de Giacobini. Note de M. Giacobini.

— Eléments provisoires de la comète de Giacobini (1905, mars 26). Note de M. E. Maubant.

— Le théorème d'Abel sur les surfaces algébriques. Note de M. Francesco Severi.

— Sur les équations différentielles linéaires du second ordre à solution périodique. Note de M. Maxime Bocher.

— Sur une surface hyperelliptique. Note de M. Traynard.

— Sur la dynamique du point et du corps invariable, dans le système énergétique. Note de MM. Eugène et François Cosserat.

— Sur les propriétés de l'anhydride tungstique comme colorant céramique. Note de M. Albert Granger.

Les couvertes tungstiques ont une tendance à s'opaliser quand elles subissent un coup de feu. Or, M. Granger a pensé qu'aux températures employées pour le décor en feu de moufle, il était possible d'obtenir facilement du jaune tungstique sans courir le risque de voir le colorant disparaître en opacifiant le fondant. En cuisant vers 800° de l'anhydride tungstique mêlé de monosilicate de plomb comme fondant on obtient du jaune. L'introduction de l'acide borique dans le fondant, en remplacement partiel de la silice et de l'oxyde de zinc (tout en gardant le rapport des bases aux anhydrides silicique et borique égal à 1) n'a pas détruit la coloration ; le jaune est peut être même un peu plus vif. En revanche un coup de feu fait diminuer la coloration. Si on emploie de l'oxyde de bismuth au lieu de fondant de cet ordre, ce corps réussit bien. Le jaune obtenu résiste mieux que le précédent a une température trop élevée. L'opacification amenée par l'introduction de l'anhydride tungstique dans les couvertes est-elle un phénomène général ? L'expérience montre que l'on peut préparer des glaçures renfermant de l'anhydride tungstique parfaitement transparentes. Dans une glaçure correspondant à la formule générale $MO.2SiO^2$, on introduit 0,1 mol. d'alumine, puis on remplace 0,5 mol. de SiO^2 par de l'anhydride borique et 0,1 mol. de SiO^2 par de l'anhydride tungstique, les bases employées étant la soude, la chaux et l'oxyde de plomb dans le rapport Na^2O, CaO et 2PbO, on obtient ainsi un verre basique qui est facilement fusible et parfaitement transparent ; il est jaunâtre. En remplaçant l'oxyde de plomb par la baryte on a de même un verre transparent. C'est dans une glaçure de ce genre, mais dont la teneur en silice et en alumine avait été augmentée d'un tiers environ, que l'on a constaté l'opacification.

— Sur la préparation des hydrosulfites. Note de M. Billy.

On peut obtenir des hydrosulfites en faisant réagir l'acide sulfureux sur le sodium en présence de l'alcool absolu, mais non de l'éther absolu.

— Sur l'acide acétyllactique. Note de M. Auger.

Wislicénus a obtenu par saponification de l'éther acétyllactique un acide acétyllactique sous forme d'un liquide huileux dont il ne donne ni la composition ni les constantes physiques : Siegfried a retiré de l'extrait de viande un acide acétyllactique fusible à 166°.

Une nouvelle étude de ce composé préparé, soit par l'action du chlorure d'acétyle sur le lactate de chaux ou l'acide lactique, soit par l'action de l'anhydride acétique sur l'acide lactique a permis d'isoler dans les trois cas un composé identique fusible à 39°-40°, répondant à la formule $C^5H^8O^4$ qui diffère des deux produits signalés par Wislicenus et Siegfried.

— Sur les combinaisons des ferments chloraluminiques avec des hydrocarbures et le gaz chlorhydrique. Note de Gustavson.

Les ferments chloraluminiques qui se forment en premier lieu, avec production de chaleur quand les chlorures alcooliques sont mis en présence du benzène et du chlorure d'aluminium, ont la propriété remarquable de s'unir simultanément avec les carbures et le gaz chlorhydrique.

— Sur les hydrures de phénanthrène, Note de M. Pierre Breteau.

Les hydrures de phénanthrène, l'hexa et l'octohydrure préparés par la méthode de MM. Sabatier et Senderens, présentent les caractères suivants :

L'hexahydrure de phénanthrène est un liquide très légèrement coloré en jaune cristallisable dans un mélange réfrigérant et fondant consiste à 3°. Il bout à 305°-307° sous 760 millimètres, à 165°-167° sous 13 millimètres. Sa densité à 0° est 1,053 ; à 15° : 1,043. L'indice de réfraction $(n)_D$ est à 15°. 1,580. La réfraction moléculaire a été trouvée égale à 58,71. Il est peu soluble dans l'alcool froid, assez dans l'alcool chaud soluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme et l'acide acétique cristallisable. Il donne

avec l'acide picrique un picrate cristallisé fusible à + 106°. Avec le brome en solution acétique, il donne deux dérivés bromés, l'un fusible à 150° et l'autre à 142°. Ce dernier est soluble dans l'éther et le premier insoluble. L'hexahydrure de phénanthrène est facilement oxydable, mais sans production de phénanthrène quinone.

L'octohydrure est un liquide incolore ne cristallisant pas à 10°, il bout à 280-285° sous 760 millimètres à 123-124° sous 13 millimètres. Sa densité à zéro est égale à 1,006 à + 15° à 0,993. L'indice de réfraction $(n)_D$ à + 15° 1,537. La réfraction moléculaire est 58,48. Il est soluble dans les mêmes dissolvants que l'hexahydrure, il ne fournit pas de picrate à chaud avec une solution alcoolique saturée à froid d'acide picrique comme l'hexahydrure. Il donne avec le brome deux dérivés bromés que perdent facilement HBr.

— Sur la rétrogradation des amidons artificiels. Note de M. E. Roux.

1° La rétrogradation est une propriété commune à toutes les formes bleuissant par l'iode, naturelles ou artificielles, de la matière amylacée ; elle est plus rapide chez ces dernières que chez les autres.

2° Le produit résultant de la rétrogradation ne se dissout qu'à la température à laquelle l'amidon primitif, artificiel ou naturel était lui-même soluble et devient ainsi saccharifiant. Il a les mêmes propriétés que lui, la rétrogradation est donc bien un retour à l'état initial (Wohl a déjà signalé une sorte de rétrogradation de l'amidon, il a remarqué que si l'on chauffe de l'amidon avec de l'acide sulfurique étendu la saccharification marche rapidement jusqu'à un certain degré, puis, tandis que la polarisation augmente encore un peu avec lenteur, le pouvoir réducteur diminue au contraire et ceci s'explique par la formation de substances dextriniformes aux dépens du dextrose engendré antérieurement c'est-à-dire par la reversion. Les dextrines ainsi régénérées sont plus difficilement attaquables par les acides que les dextrines proprement dites, formées aux dépens de l'amidon) (Wohl, *D. Ch. G.*, t. XXIII, p. 3295.)

— Influence de la fonction éthylénique dans une molécule active. Note de M. J. Minguin.

L'exaltation du pouvoir rotatoire sous l'influence de la double liaison a été mise en évidence par un certain nombre de savants ; le méthylène camphre et l'éthylidène camphre ont un pouvoir rotatoire bien supérieur à leurs dérivés saturés correspondants. De même, les *déviations permanentes* des succinate, maléate et fumarate de strychnine sont différentes et vont en croissant depuis le succinate jusqu'au fumarate, la déviation donnée par le crotonate est plus élevée que celle du butyrate. Les éthers sels des mêmes acides agissent de même sur la lumière polarisée, ainsi que le prouve l'expérience.

— La constitution de l'arête ligamentaire et l'évolution du ligament chez les acéphales actuels analogues aux Rudistes (Ætheridæ). Note de M. Anthony.

— La mitose hétéiotopyque chez les Ascomycètes. Note de M. René Maire.

— Sur le rôle possible des charriages en métallogénie. Note de M. de Launay.

— Sur l'existence de schistes à graptolithes à Haci-El-Khenig (Sahara Central). Note de M. G. B. M. Flamand.

— Sur la présence du carbonifère moyen et supérieur dans le Sahara. Note de M. Emile Haug.

— Sur un halo extraordinaire observé à Paris. Note de M. Louis Besson.

— M. Melnikov adresse une note sur un appareil destiné à expliquer « L'aurore boréale, le magnétisme terrestre et l'électricité atmosphérique.

— M. A. Leys adresse une note « sur le mercuriacétate de résorcine mercurique et de phloroglucine triacéto mercurique. »

— M. H. Pécheux adresse une note sur les « résistivités de quelques alliages d'aluminium. »

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 1er mars 1905.

Gris solide. — Pli cacheté n° 1467, M. P.-W. Pluzanski et H. Flejszer, chimistes de la maison Prochoroff, à Moscou. Les auteurs proposent le gris suivant dont il faudra faire varier la recette suivant le mode de vaporisage à employer :

1 { 80 grammes colorant au soufre (Immédiat, Kaligène, Thione).
80 grammes $NaHSO^3$ à 37° Bé.
— Epaississant (adragante, gomme ou british gum). }
100 grammes Na^2CO^3.
60 à 120 grammes K^2SO^3 à 40° Bé.
50 à 100 grammes hydrosulfite NF (Hœchst).

La partie 1 est préparée quelques heures à l'avance, on ajoute ensuite le carbonate de soude et une demi-heure plus tard le reste.

On peut imprimer simultanément cette couleur avec le noir d'aniline, l'indigo, les couleurs basiques et celles sur naphtol. On peut exécuter l'article réserve scus noir Prud'homme, etc., etc.

L'examen de ce travail est renvoyé à M. Stricker.

Action de la soude caustique sur le mordant de chrome. — M. Oscar Alliston a examiné le travail de M. Cam. Favre sur l'augmentation d'affinité tinctoriale communiquée localement au mordant de chrome par l'impression de la soude caustique et conclut à la publication au Bulletin du pli cacheté n° 1307, du 7 décembre 1901, de M. Cam. Favre, suivi du rapport auquel il a donné lieu.

Le comité adopte les conclusions du rapporteur.

Matières colorantes nouvelles directes. — Pli cacheté n° 699 déposé par M. Ph. Barbier, le 12 août 1892. Le rapport de M. Nœlting conclut à l'impression de ce travail au Bulletin, suivi de son rapport.—Adopté.

Matières colorantes. — Nouvelles séries provenant de l'action de la formaldéhyde sur les matières colorantes contenant le groupe AzH^2 ou AzH. Pli cacheté n° 713, du 19 décembre 1892, de M. A. Trillat. M. Nœlting donne communication du rapport suivant :

Dans ce travail, M. Trillat décrit toute une série de matières colorantes nouvelles dérivées par l'action de la formaldéhyde sur la rosaniline, la safranine, la chrysaniline, l'amidoalizarine, la chrysoïdine et le rouge Congo. L'auteur a publié dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, tome IX, p. 565, en 1893, ce travail dans tous ses détails. Une reproduction dans notre Bulletin ferait donc double emploi ; je vous propose en conséquence de déposer le pli de M. Trillat aux Archives, tout en constatant que sa priorité, qui d'ailleurs n'est pas contestée, date de 1892.

Nouveaux colorants hydraziniques. — Pli cacheté n° 1073, du 6 janvier 1899, de M. Prud'homme. Le rapporteur, M. Nœlting, propose l'impression de ce pli cacheté suivi de son rapport au Bulletin. Adopté.

Brosse-fournisseur en collodion. — Demande de prix, devise « Expérience corrige ».

L'examen de cette brosse est renvoyé à MM. Alb. Scheurer et Grosheintz.

Congrès de Liège. — Le secrétaire fait part au Comité de l'invitation adressée par le Comité d'organisation à la Société industrielle et prie les membres qui désirent prendre part au Congrès de se faire inscrire au secrétariat.

Ammoniaque liquéfiée comme dissolvant. — L'auteur, M. J. Bronn, fait don de ce traité à la Société industrielle. Il énumère d'abord les propriétés physiques de l'ammoniaque, puis passe en revue ses différentes applications industrielles et scientifiques. Le Comité charge M. Wild de l'examen de ce livre.

Séance du 5 avril 1905

Déclaration du comité

M. Henri Schmid, ayant été attaqué par un journal au sujet de son rapport sur les plis cachetés de M. Kurz et de la manufacture Zundel, traitant des hydrosulfites formaldéhydes, le comité de chimie désire affirmer sa solidarité avec son rapporteur et proteste avec énergie contre le fond et la forme de l'entrefilet qu'on lit à la suite de la lettre de M. Descamps et conçu en ces termes :

« Nous publions la lettre de M. Descamps avec d'autant plus d'empressement qu'en effet, comme il le fait remarquer très justement, sa découverte a été passée trop sous silence dans les nombreuses discussions sur les hydrosulfites. Est-ce parce que c'est une invention française ? Voyons, M. Schmid. »

M. Schmid demande la parole :

Messieurs, ma qualité de rapporteur des plis Kurz et Zundel me fait un devoir de m'expliquer publiquement sur une accusation que vous savez sans fondement.

Lorsque j'ai fait mon rapport, j'ai demandé à M. René Kœchlin communication du brevet de M. Descamps. Cette communication a eu lieu, mais le jour même où je devais lire mon rapport devant le comité, je recevais de M. René Kœchlin la lettre suivante :

« Lescure, près Rouen, le 24 janvier 1904.

« Mon cher monsieur Schmid,

« M. Michel, à qui j'avais demandé pour vous la copie du brevet Descamps que je vous ai envoyée, m'écrit qu'il s'est aperçu, en relisant la correspondance de M. Descamps, que la communication de ce brevet lui avait été faite à titre confidentiel, le texte d'un brevet restant secret pendant un an d'après la loi française. Il n'aurait donc pas dû s'en dessaisir, et c'est par oubli de ce détail qu'il m'a envoyé la copie en question.

« Il me charge donc de vous dire qu'il vous serait bien reconnaissant de garder cette copie de brevet pour vous. Il ne faudrait pas que la divulgation anticipée de ce brevet puisse lui attirer des ennuis vis-à-vis de M. Descamps, surtout si le texte du brevet arrivait à la connaissance de la maison Meister, Lucius et Brüning, qui est en concurrence avec lui.

« Il vous prie donc de bien vouloir n'en faire aucun usage jusqu'à ce que le brevet soit publié.

« J'espère que vous pourrez, sans difficulté, lui donner satisfaction, et vous serre la main bien cordialement.

« Votre dévoué, Signé : R. Kœchlin. »

Je me suis conformé au désir qu'elle exprimait, d'autant plus volontiers que mon rapport n'avait pour but que d'établir la priorité de l'application de l'hydrosulfite-formaldéhyde et que la date du dépôt du brevet de M. Descamps : 23 février 1903, est postérieure au dépôt du pli Kurz : 1er décembre 1902, et à celui du pli Zundel : 15 décembre 1902.

Matières colorantes vertes. — Pli cacheté n° 728, du 1er avril 1903. M. de la Harpe donne lecture de son rapport et propose d'insérer au Bulletin le travail de M. Eliasberg. Le secrétaire remercie M. de la Harpe, au nom du Comité, d'avoir vérifié, par des expériences, celles de M. Eliasberg et propose la publication du pli cacheté, suivi du rapport auquel il a donné lieu. — Adopté.

Revision du programme des prix. — L'ancien programme est revisé et maintenu tel quel.

Après la séance, un banquet était offert à M. Nœlting par la Société industrielle, représentée par son Conseil d'administration et par le comité de chimie, pour célébrer le 25e anniversaire de l'entrée en fonctions de leur collègue comme directeur de l'Ecole de chimie.

Au cours de cette réunion, les toasts suivants ont été portés :

Toast de M. Albert Scheurer, secrétaire du Comité de chimie :

« Il y a vingt-cinq ans que notre collègue, M. Nœlting, a pris la direction de l'Ecole de chimie de Mulhouse ; il y a un quart de siècle qu'il prend part aux travaux de la Société industrielle et de son comité de chimie.

« Son œuvre est sous vos yeux.

« Dire que nous avons eu la main heureuse le jour où nous nous sommes assuré son concours tant comme son collègue que comme directeur de l'Ecole, serait une expression trop modeste.

« S'il est permis parfois, dans ses paroles, de dépasser sa pensée, il ne l'est pas toujours de se tenir au-dessous d'elle.

« Je cherche, d'autre part, à ne pas effaroucher la modestie proverbiale de notre collègue de peur de lui donner un moment de gêne dans une journée dont il ne doit conserver que d'agréables souvenirs.

« Son œuvre, je l'ai dit, est sous vos yeux, et cependant, s'il nous prenait fantaisie de l'analyser, nous nous heurterions à d'insurmontables difficultés.

« Le but de l'Ecole peut être défini de la façon la plus simple : former des chimistes pour l'industrie.

« Ce qui l'est moins, c'est d'établir avec discernement le rapport quantitatif de tous les éléments d'un programme d études qui embrasse la chimie entière avec ses branches industrielles.

« Non seulement c'est un travail qui exige des connaissances encyclopédiques peu communes, mais c'est un art des plus difficiles : celui d'équilibrer les lacunes. On ne peut en combler une sans en ouvrir une autre, et il n'est, au monde, ni cours complet ni cours parfait.

« Les lacunes existent dans toutes les écoles ; elles sont plus ou moins visibles parce qu'elles ne sont pas partout à la même place, et la spécialisation industrielle, dès l'école, qui séduit tant certains esprits n'a pour effet que d'ouvrir de nouveaux vides dans l'enseignement général.

« C'est une idée vieillotte qui pouvait avoir sa raison d'être il y a cinquante ans, à l'époque où la pratique et la théorie se distinguaient plus nettement. Aujourd'hui toutes les branches de la chimie se relient, s'entre-croisent, se pénètrent, s'anastomosent à tel point que le scapel le plus effilé ne serait plus à même de mettre au jour, dans ce grand tout, les fils de démarcation effacés et interrompus qui séparent la science de ses applications.

« Il n'existe pas d'école de chimie pure, mais, d'autre part, le but d'une école ne saurait être de faire simplement des cours de chimie théoriqne et de chimie industrielle. Il est plus élevé, et pour bien le saisir il ne faut pas s'arrêter à ce que l'on y voit, c'est-à-dire à la façade, au programme, aux cours, aux professeurs. Il y aussi *ce qu'on ne voit pas* : c'est le maître d'école qui se cache sous le professeur.

« Le maître d'école est tout.

« C'est lui qui apprend à ses élèves à lire, à écrire, à travailler, à réfléchir, et qui leur donne cette admirable boussole qui s'appelle la méthode expérimentale.

« C'est là *ce qu'on ne voit pas.*

« Et c'est la raison pour laquelle il faut juger une école, non d'après ses programmes, mais d'après ses résultats.

« Depuis vingt-cinq ans, 800 élèves sortis de l'école en ont porté la réputation bien au delà des confins de l'Europe. Jamais l'école n'a été plus prospère. Jamais elle n'a fait plus d'honneur à la ville de Mulhouse ; jamais elle ne s'est montrée plus digne ni de la grande phalange des industriels mulhousiens qui l'ont vu naître, ni de son fondateur, le père de l'indienne : Daniel Kœchlin.

« La Société industrielle de Mulhouse doit à notre collègue quantité de travaux. Le comité de chimie lui doit bien plus ; avec son ami M. Wild, il constitue notre noyau scientifique autour duquel nous nous groupons pour nous réchauffer à ce bienfaisant rayonnement. Ce complément théorique est indispensable à notre existence, et le comité de chimie lui attribue une haute part dans l'œuvre qu'il poursuit.

« J'ai parlé du professeur, je dois vous parler du collègue ; pour répondre à ce devoir, je me bornerai à poser une question :

« En est-il un parmi nous qui n'ait trouvé chez M. Nœlting, à quelque moment qu'il ait frappé à sa porte, soit un avis, soit un conseil désintéressé ?

« Les vrais riches tiennent caisse ouverte.

« Je bois à la santé du maître d'école, du collègue, et j'ajoute, pour beaucoup d'entre nous, de l'ami.

« Cher collègue, la Société industrielle et son comité de chimie désirent vous laisser un souvenir de cette journée et un témoignage de profonde reconnaissance. Ils vous prient d'accepter cette médaille. »

Toast de M. Ernest Zuber, vice-président de la Société industrielle :

« Messieurs,

« Nous remercions le comité de chimie d'avoir associé le Conseil d'administration, comme représentant de la Société industrielle tout entière, à l'honneur que vous avez voulu rendre à M. le Dr Nœlting, après vingt-cinq années d'une activité féconde au milieu de nous.

« Vous n'êtes pas seuls, en effet, mes chers collègues chimistes, à avoir pleine conscience de ce que la Société industrielle doit à M. Nœlting. Tous ceux qui l'ont vu à l'œuvre pendant tant d'années — alors même que leurs connaissances en chimie sont minces et que les dénominations compliquées et cacophoniques qui leur sont servies ne leur disent rien du tout — tous savent apprécier les rares mérites de M. Nœlting et lui sont reconnaissants de contribuer si grandement à maintenir la renommée de notre Compagnie. Mais, ce qui a bien aussi son prix, aux sentiments de haute estime que nous éprouvons pour lui s'ajoute manifestement un courant de sympathie pour sa personne.

« Votre réputation d'homme de science, mon cher monsieur Nœlting, s'étend fort loin. Pour nous, vous êtes le *savant* de Mulhouse, avec lequel nous ne saurions mettre personne en parallèle. Et vous l'êtes d'autant plus que vos travaux et votre enseignement visent moins ce que l'on appelle « la science pure » que les applications de cette science et, en particulier, celles qui ont trait à l'impression.

« Entre l'école de chimie d'une part, que vous avez réussi à conduire à une situation si prospère, et le comité de chimie de l'autre, véritable société mutuelle d'information, vous avez réussi à créer ici un foyer très vivant de science chimique appliquée.

« La Société industrielle, notre industrie vous doivent donc beaucoup. C'est pourquoi j'exprime le

vœu fervent que Mulhouse, votre patrie d'adoption, reste pour vous la patrie définitive et qu'à vos vingt-cinq premières années d'activité parmi nous s'en ajoutent un grand nombre d'autres ! »

Réponse de M. Nœlting :

« Je suis profondément touché et vraiment confus des paroles par trop flatteuses que le secrétaire du comité de chimie, mon ami Albert Scheurer, et M. le vice-président de la Société industrielle viennent de m'adresser ; j'y vois moins une appréciation impartiale de l'œuvre que j'ai pu accomplir, qu'une preuve de haute bienveillance et d'amitié dont je ne saurais assez reconnaître le prix.

« Quand, il y a vingt-cinq ans, la confiance de la Société industrielle m'a appelé à prendre la direction d'une école où s'étaient illustrés des savants comme Schutzenberger et Rosenstiehl, je ne sentais que trop bien combien peu j'étais encore à la hauteur de prédécesseurs aussi remarquables, et combien il me faudrait faire d'efforts pour ne pas me montrer par trop indigne de prendre leur suite. Au point de vue de la chimie pure, j'étais, il est vrai, pas trop mal préparé, grâce à mes maîtres Emile Kopp et Victor Meyer ; je m'étais aussi occupé assez particulièrement des matières colorantes, mais les questions de teinture et d'impression m'étaient assez peu familières ; aussi étais-je bien perplexe et n'osais prendre une décision. Mon excellent ami Louis Durand, le même qui avait proposé ma candidature, voyant mes hésitations, me dit alors : « Ne craignez rien, vous aurez l'appui de la Société industrielle et du Comité de chimie et, avec un tel secours, vous ne manquerez pas de vous mettre bientôt au niveau de toutes les exigences ». J'acceptai donc, non sans quelque inquiétude, il est vrai, l'honneur qui me fut offert, mais plein de confiance dans cette promesse réconfortante. Et je me plais à le constater, cette promesse, elle a été tenue bien au delà de mon attente. J'ai trouvé dans le Conseil de surveillance, parmi les membres du Comité de chimie et de la Société industrielle, non seulement des conseillers avisés qui m'ont aidé à surmonter toutes les difficultés de ma tâche, mais encore des amis sincères et dévoués, dont les relations ont fait le charme de mon séjour à Mulhouse.

« J'ai le grand plaisir d'en voir beaucoup dans cette assemblée ce soir, mais, hélas, d'autres ne sont plus au nombre des vivants. C'est une des tristesses de la vie, à mesure qu'on avance en âge, de voir disparaître d'abord ses aînés et ses maîtres, puis, peu à peu, prématurément, des contemporains et camarades de jeunesse. Permettez-moi de consacrer un souvenir ému à ces chers disparus : à Camille et Horace Kœchlin, à Gustave Schæffer, à Louis Durand, à Scheurer-Kestner, à Fritz Rettig, à Eugène Dollfus, à d'autres encore dont la sollicitude pour l'école de chimie n'a jamais fait défaut.

« Quant à vous, Messieurs et chers amis, qui m'avez, ce soir, convié à cette fête charmante et qui avez voulu que la mémoire s'en perpétuât pour moi et pour ma famille par ce précieux souvenir que vous venez de m'offrir, recevez l'expression de ma sincère et profonde gratitude, non seulement pour ce que vous avez fait aujourd'hui, mais encore pour toutes les marques d'intérêt et de sympathie que vous m'avez données, à moi et à mon école, pendant les cinq lustres que j'ai eu le bonheur de lui consacrer mes soins. Sans cet appui éclairé et bienveillant, il ne m'eût pas été possible de la maintenir à son rang et de lui donner le développement qu'exigeaient les progrès de la science et de l'industrie. Le succès de notre chère école est dû avant tout à la Société industrielle et à son Comité de chimie, qui l'ont fondée et établie, qui, de concert avec une municipalité généreuse, l'ont toujours largement dotée, et qui, par leurs conseils et leur concours incessant, l'ont mise à même de former d'excellents élèves dont beaucoup ont puissamment contribué aux progrès de nos industries.

« Je lève mon verre, Messieurs, à la Société industrielle et à son Comité de chimie. »

Un autre banquet sera offert le 6 mai, dans la même ville de Mulhouse, à M. Nœlting, par ses anciens élèves et collaborateurs. Ceux-ci ont eu l'aimable pensée d'inviter à ce banquet le directeur du *Moniteur scientifique*.

Ils se sont sans doute rappelé que c'est au *Moniteur scientifique*, en août 1876, qu'a paru pour la première fois un travail important de M. E. Nœlting, sa thèse inaugurale pour le doctorat à la Faculté de philosophie de l'Université de Zurich. Ce travail avait été remanié et complété dans la partie théorique pour le *Moniteur scientifique*. Il était ainsi présenté à ses lecteurs :

— Sur la constitution des dérivés de la benzine, par M. E. Nœlting, ex-préparateur de chimie technologique à l'Ecole polytechnique de Zurich, chimiste de la maison Renard, Villet et Bunand à Lyon. Puis bientôt M. Nœlting devenait un des collaborateurs les plus importants du *Moniteur scientifique*, par ses Comptes rendus des travaux étrangers, où il montrait des connaissances encyclopédiques, et bientôt se désignait à l'attention de la Société industrielle de Mulhouse où le *Moniteur scientifique* comptait de nombreux lecteurs dans le monde des matières colorantes.

Aussi dans son toast, M. Albert Scheurer emploie une expression impropre lorsqu'il s'écrie en parlant de celui qui devait devenir directeur de l'école de chimie de Mulhouse : « Dire que nous avons eu *la main heureuse* le jour où nous nous sommes assuré son concours. » Ce n'est pas au petit bonheur que M. Nœlting avait été choisi, mais parce qu'il s'était désigné par sa science et ses connaissances spéciales qui le faisaient le digne successeur de Schutzenberger et qu'il devait jeter, grâce aux nombreux élèves qu'il a faits, un véritable lustre sur l'Ecole de chimie et la Société industrielle de Mulhouse.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-NEUVIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XIX[e] — I[re] PARTIE

Livraison 762 **JUIN** **Année 1905**

REVUE DE PHOTOGRAPHIE

Par **M. A. Granger.**

I. — Développement et révélateurs.

Développement acide au diamidophénol. — M. Balagny [1] a étudié particulièrement le diamidophénol, comme révélateur, et il a recherché à remédier à cet accident connu de tous, une apparition trop rapide de l'image dans le cas d'un cliché posé. Alors que, pour l'instantané, cette substance donne d'excellents résultats, quand on l'utilise sans certaines précautions pour révéler des clichés ayant reçu une exposition normale, on n'obtient plus de détails : tout vient à la fois. Cet insuccès dont ont été victimes un certain nombre d'amateurs inexpérimentés n'est pas imputable au diamidophénol mais bien au mode opératoire suivi. Le diamidophénol étant une des substances révélatrices les plus énergiques dont dispose le photographe, on conçoit donc qu'il n'était pas logique d'abandonner une matière aussi précieuse sans chercher à l'utiliser d'une manière plus raisonnée que l'on ne l'avait fait jusqu'ici.

Les formules proposées pour la préparation des révélateurs au diamidophénol sont ordinairement à réaction alcaline ; on développe en présence de sulfite de sodium. Mais ce que l'on oublie trop c'est que le même diamidophénol peut s'employer avec succès en liqueur acide. M. Balagny a repris l'étude de ces bains acides que l'on avait signalés il y a déjà plus de dix ans et que l'on avait laissés dans l'oubli.

Les premiers bains qu'il a expérimentés contenaient :

Eau	150 cent. cubes
Diamidophénol	1 gramme
Sulfite de sodium anhydre	2 »
Solution de bromure de potassium à 10 %	5 cent. cubes
Bisulfite de sodium à 35° Baumé	5 »

Dans ces conditions, avec un cliché ne présentant pas de pose exagérée, les noirs ne viennent pas brutalement, mais tout doucement, laissant aux ombres et aux demi-teintes le temps d'arriver à leur tour. On n'est plus obligé, comme dans le procédé alcalin, de retirer le cliché souvent trop tôt, parce que les noirs traversent la couche, alors que le reste de l'image n'a pas pris toute sa valeur. Des instantanés donnent souvent alors des négatifs creux dans les ombres et dans les blancs. La note dure est exceptionnelle avec le bain acide, car les noirs ont une grande transparence. Cette formule, excellente à cause de son énergie, est un peu violente, aussi est-il bon, dans les périodes lumineuses de l'année, de modifier le bain pour avoir sous la main une composition plus modérable.

Voici une manière d'opérer un peu différente qui donne des résultats très satisfaisants :

	A	B
Eau	100 cent. cubes	150 cent. cubes
Sulfite de sodium anhydre	25 grammes	25 grammes
Bisulfite de sodium à 35° Baumé	100 cent. cubes	50 cent. cubes

Nota. — On n'ajoute le bisulfite qu'une fois le sulfite dissous.

(1) *Bull. Soc. franç. photographie*, **1904**, 169.

Le bain se compose avec :

Eau	150 cent. cubes
Diamidophénol	1 gramme
Bromure de potassium en solution à 10 °/₀	5 cent. cubes
Sulfite bisulfité (préparé comme ci-dessus) solution A ou B	15 »

Si l'on redoute un excès de lumière, on commence par 10 centimètres cubes de sulfite bisulfité. L'image doit se montrer normalement vers la quatrième minute. Si ceci n'arrive pas, on fait une addition de 2 centimètres cubes et l'on attendra 2 à 3 minutes avant d'ajouter une nouvelle quantité de sulfite bisulfité.

Pour une pose un peu forte, l'auteur recommande de modifier son bain de la manière suivante :

Eau	150 cent. cubes
Diamidophénol	1 gramme
Sulfite bisulfité	10 cent. cubes
Bromure de potassium en solution à 10 °/₀	10 »

Si, au bout de 4 minutes, rien ne vient, on augmente la dose de sulfite sulfité, 2 centimètres cubes par 2 centimètres cubes, en laissant un intervalle de 3 minutes entre chaque addition.

Les bains acides se conservent mieux que les bains alcalins et l'on peut utiliser les bains vieux pour révéler des clichés posés. Les piqûres transparentes qui criblent les clichés développés à l'aide de l'alcali disparaissent dans le bain acide. En outre, l'emploi d'un bain acide protège les parties non impressionnées de la lumière accidentelle. On ne voile pas, même avec un éclairage de laboratoire assez puissant. Le séjour prolongé d'une plaque dans le révélateur est sans inconvénient, les blancs ne s'altérant pas en bain acide.

Le révélateur acide au diamidophénol réussit également bien avec les papiers positifs.

Acétol et salcéol. — M. Reeb [1] a fait connaître deux révélateurs, l'*acétol* et le *salcéol*. L'acétol est un révélateur acide pour développement lent. On le trouve sous forme liquide et on n'a qu'à l'étendre d'eau pour en faire un bain lent qui développe en 12 heures environ. Si l'on veut activer le développement, on ajoute du carbonate de sodium. On limite le développement à 2 heures en mélangeant :

Bain normal	100 cent. cubes
Solution de carbonate de sodium à 25 °/₀	2 »

L'acétol est d'une souplesse extrême. Avec une addition plus élevée d'alcali on accroît sa rapidité, tout en laissant au bain les propriétés d'un révélateur acide.

Le salcéol est un révélateur en poudre qui donne, par simple dissolution dans l'eau sans addition de sulfite, un développateur complet. On opère habituellement avec

Eau	100 cent. cubes
Salcéol	2 grammes

Ces deux produits sont des révélateurs combinés dont l'auteur n'a pas indiqué la composition.

Edinol. — Nous avons déjà eu l'occasion de parler de l'*Edinol* de la *Société Bayer*. Le révélateur offre certaines ressources sur lesquelles nous croyons bon d'insister.

Pour les papiers au gélatino-bromure, la Société Bayer a créé un révélateur spécial avec lequel on arrive à produire des tonalités variées. Une solution faiblement alcaline donne le ton noir, mais en l'additionnant de sulfite d'acétone, qui a une réaction acide, on diminue l'énergie du bain et l'on compense l'excès de pose nécessaire pour avoir un ton chaud. L'introduction de carbonate de potasse dans le bain augmente l'énergie du révélateur qui devient apte alors à développer les papiers au bromure et au chlorobromure avec des tons noirs, dans ces conditions.

Unal. — Ce révélateur n'est autre chose que du rodinal en poudre. L'unal se dissout facilement dans l'eau. M. Reiss [2] qui l'a étudié a remarqué que la solution à 2 °/₀ donnait des clichés bien fouillés et doux, sans tendance au voile. Le bromure de potassium a une action retardatrice prononcée.

On arrive à des clichés plus denses en dissolvant 2 grammes de ce produit dans 75 centimètres cubes d'eau. Les lumières sont bien couvertes, sans être plaquées ; les ombres sont riches en détails, transparentes.

Pour révéler les papiers au gélatino-bromure, la solution à 2 °/₀ constitue un excellent développateur, à la condition de lui ajouter quelques gouttes de bromure de potassium à 10 °/₀.

L'unal s'accommode également du développement lent. Les meilleurs résultats s'obtiennent avec une solution de 10 grammes d'unal dans 6 litres d'eau. La plaque se développe entre 4 et 8 heures, suivant l'exposition.

Gallios. — Ce révélateur [3], qui doit son nom à l'acide gallique qu'il renferme, est un révéla-

(1) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1904**, 417.
(2) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1904**, 379.
(3) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1905**, 39.

teur d'un autre ordre ; il est formé essentiellement d'un réducteur organique qui vient agir physiquement sur les papiers lents, comme les papiers aristotypes ou au citrate, qui demandent un long tirage. Cette préparation donne des tons très variés suivant que l'on opère sur une épreuve à peine venue ou légèrement venue.

L'exposition sous le cliché n'est plus qu'une faible fraction de ce que nécessite l'insolation complète, de $\frac{1}{40}$ à $\frac{1}{50}$. Pour donner une idée du temps gagné, au lieu de poser 1 h. 30 pour avoir une épreuve visible, on peut se contenter d'exposer 2 minutes et de développer.

Plus l'épreuve est tirée et plus le bain est étendu d'eau, plus les épreuves sont douces et pourprées. Inversement, moins l'épreuve est tirée et moins le bain est étendu, plus l'image a de contrastes et plus les tons obtenus sont bleus ou violets.

Tous les papiers au citrate réussissent avec ce développateur. Il n'est pas nécessaire d'opérer dans l'obscurité ; on travaille en pleine lumière.

L'épreuve est immergée d'un seul coup par la tranche et retournée une ou deux fois pour éviter les bulles d'air et les mouiller entièrement. L'image monte avec régularité et prend la nuance qu'elle aura finalement. On la retire du développateur dès qu'elle va être terminée et, lorsqu'elle arrive juste à point, on la laisse tomber dans un bain d'hyposulfite titrant de 8 à 10 %. On laisse 5 à 10 minutes, puis rince comme à l'ordinaire.

Les papiers à la celloïdine ne donnent pas de résultats avec le Gallios. Les papiers du genre Luna demandent un bain étendu.

Specta. — On appelle ainsi un révélateur combiné qui donne de beaux tons chauds. Les révélateurs ordinairement employés sont très alcalins et peu maniables. Cette préparation permet d'obtenir des tonalités chaudes aussi bien avec les diapositives à tons chauds qu'avec les plaques au lactate et même les plaques à tons noirs. On peut produire toute la gamme des tons chauds depuis le jaune jusqu'au violet foncé. Le bleu pur qui est l'exaltation du violet se produit en utilisant un accélérateur particulier.

Les papiers au chlorobromure traités par le *Specta* fournissent également des tons chauds.

Observations sur les révélateurs chimiques. — M. Reeb [1] a cherché à établir les bases d'une méthode générale rationnelle pour l'établissement d'une formule donnant à un révélateur son maximum d'énergie en même temps que la meilleure conservation. Il a établi ce qu'il appelle le *pouvoir réducteur* d'un révélateur, c'est-à-dire la quantité de substance nécessaire pour réduire 1 gramme d'argent. La quantité d'alcali à ajouter pouvait se déduire par simple calcul, puisque, d'après la théorie du développement chimique, le rôle du sel alcalin est de saturer l'acide qui se trouve libéré par le réducteur. La quantité de sulfite de sodium était déterminée expérimentalement. Comme il y a formation de bromure alcalin, il y a production d'acide carbonique dans le cas des carbonates, par exemple. D'autre part, quand on ajoute du phosphate trisodique, il se forme du phosphate disodique, etc. Il y avait donc à vérifier s'il y avait lieu de forcer la dose de sel alcalin, puisqu'une fraction seule de l'alcali pouvait intervenir, ou bien si la totalité de l'alcali intervenait.

Avec l'hydroquinone, on constate que seuls certains sels franchement alcalins : borax, phosphate de sodium, bicarbonate de sodium, provoquent le développement, alors que pour l'oxalate de potassium, le sel de Seignette, le phosphate monosodique, l'action est très lente. Le sulfite de sodium, exempt de carbonate, ne forme pas un développateur avec l'hydroquinone. Le sulfite agit comme fixateur ; il se charge de bromure d'argent et la solution forme alors, au bout de quelque temps, un développateur physique à réaction alcaline.

L'amidol agit violemment sur les substances capables de céder de l'alcali. Même en liqueur acide, avec le phosphate monosodique, par exemple, la solution s'oxyde rapidement à l'air. Avec le sulfite de sodium, la réaction est moins violente ; c'est, de tous les corps jouant le rôle d'alcalin, le sulfite qui est le plus utilisable avec l'amidol.

La solution donnant le maximum d'énergie serait faite avec :

Eau	150 grammes
Sulfite de sodium cristallisé pur	18 »
Amidol	2 »

Il est plus pratique, pour avoir un révélateur maniable, de préparer d'abord une dissolution de sulfite de sodium renfermant :

Eau	800 grammes
Sulfite de sodium cristallisé	180 »

On fait dissoudre et neutralise avec du bisulfite du commerce jusqu'à cessation de coloration rouge avec la phtaléine. On ajoute alors :

Eau	200 cent. cubes
Acide sulfurique	20 »

(1) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1904**, 263.

De ce mélange, 50 centimètres cubes renferment la quantité de bisulfite exactement équivalente à 1 gramme d'amidol. On plonge le cliché dans le bain suivant :

Eau	100 cent. cubes
Solution bisulfitique	50 »
Amidol	1 gramme

Ce liquide n'a pas d'action révélatrice. On l'additionnera de carbonate de sodium à 20 %, ajouté centimètre cube par centimètre cube. Il faut attendre 2 minutes après chaque addition pour juger de l'effet produit. Si l'on dépasse la dose de carbonate équivalente à 1 gramme d'amidol, on perd les avantages d'un bain acide.

Le bain précédent est très sensible à l'action du bromure de potassium, ce qui est un avantage.

Théorie du développement. — Les phénomènes qui accompagnent ou provoquent le développement sont mal connus. On semble admettre que ce serait le révélateur qui, par l'intermédiaire de l'eau, commencerait la théorie du bromure d'argent insolé. On aurait

$$AgBr + \text{révélateur} + H^2O = Ag + \text{révélateur oxydé} + HBr,$$

avec formation d'argent réduit et d'acide bromhydrique. Il tendrait à se produire une réaction inverse entre l'acide bromhydrique et l'argent réduit, ce qui devrait amener la reproduction de bromure d'argent ; le développement s'arrêterait donc si l'on n'absorbait pas l'acide bromhydrique à mesure de son élimination. Cette manière d'envisager les faits revient à supposer que la seule action du réducteur suffit pour provoquer le développement et que l'alcali ajouté à la substance révélatrice n'intervient que pour absorber l'acide.

D'une part, le révélateur seul n'étant pas un développateur et, d'autre part, un corps capable d'absorber l'acide bromhydrique, associé à un révélateur, ne transformant pas ce dernier en un développateur, il y a lieu de chercher une interprétation plus en rapport avec les faits.

M. Reeb (1), auquel nous empruntons ces vues, pense qu'il y a lieu d'admettre que, entre le révélateur et le corps employé comme alcali, il se produit une réaction d'où résulterait une combinaison à la fois réductrice et capable de saturer d'acide bromhydrique, combinaison qu'on pourrait assimiler à un sel, dans laquelle le révélateur jouerait le rôle de base, d'acide ou de sel, selon le cas.

L'auteur considère le protoxyde de fer, dans le révélateur à l'oxalate ferreux, comme le véritable agent réducteur. C'est un corps qui, saturé par un acide, donne un sel et ce sel sera réducteur si la nature de l'acide le permet. L'oxalate ferreux est dans ce cas ; il pourrait en être de même des lactate, benzoate, succinate qui sont saturateurs de l'acide bromhydrique. Le mécanisme est le même dans les révélateurs organiques. Les phénols, comme l'hydroquinone, le pyrogallol, ne deviennent développateurs qu'en présence d'un corps alcalin parce qu'en qualité d'acides faibles, ils forment des sels d'autant plus facilement que le corps en présence duquel ils se trouvent est plus alcalin.

Les amidophénols et les amines, auxquels le radical AzH^2 imprime des propriétés plus ou moins basiques, donnent, quand on les salifie, des substances qui développent en simple solution aqueuse. Tels sont l'hydramine (paraphénylènediamine salifiée par l'hydroquinone) et l'oxalate de diamidophénol. Ces amidophénols, qui sont basiques vis-à-vis des acides forts, sont acides en présence de bases énergiques. Le paramidophénol se dissout dans les alcalis caustiques soude, lithine et fournit une nouvelle espèce de développateur. Ces mêmes amidophénols, salifiés par un acide fort, conservent leurs propriétés réductrices mais ne sont plus développateurs. Il faut, pour les rendre aptes à jouer le rôle de révélateurs, les transformer en un sel saturateur d'acide bromhydrique.

II. — Procédés négatifs.

Plaques Σ. — La création d'une émulsion très rapide présente de grosses difficultés, car les plaques recouvertes de ce genre de préparation ont ordinairement une tendance facile au voile et une grosseur appréciable du grain d'argent réduit. Les plaques à étiquette violette de la maison Lumière avaient une rapidité deux fois et demie plus grande que celle des plaques à étiquette bleue. Les plaques Σ des mêmes fabricants ont une rapidité légèrement augmentée ; leur rapidité serait triple, l'étiquette bleue étant encore prise comme point de comparaison. Cette nouvelle émulsion a un grain très fin et une extrême sensibilité qui lui permettent de fournir des clichés bien développés et très harmonieux.

Préparations antihalo. — Le halo produit sur les photographies les auréoles désagréables que l'on sait. Certains fabricants de plaques livrent bien des glaces, dites antihalo, exemptes de ces inconvénients. Mais, les manipulations subséquentes, nécessaires après le développement, pour obtenir la décoloration de la gélatine, sont fastidieuses ; de plus, elles ne sont pas toujours

(1) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1904**, 324.

couronnées de succès, aussi certains opérateurs préfèrent-ils enduire le dos de la plaque d'une composition plus facile à enlever que les précédentes.

Le vernis proposé par la Société Bayer (1) est exempt des inconvénients que présentent les vernis ordinaires. Il sèche presque instantanément et s'enlève avec la plus grande facilité. On enduit le dos de la plaque et l'on agite quelques instants ; le vernis est alors sec. Pour enlever le vernis, il suffit de plonger la plaque, avant développement, dans une cuvette d'eau ; le vernis se détache sous forme de pellicule. Ce vernis, qui est rouge, est également parfaitement utilisable pour recouvrir les verres de lanternes et carreaux qu'il rend inactiniques. Il suffit de deux couches de vernis pour ces derniers alors que trois couches sont nécessaires pour les glaces orthochromatiques.

M. Plateau (2) fabrique également une composition antihalo qui donne de bons résultats. Elle est livrée sous forme de pâte noire vendue sous le nom de *siccatif antihalo Japec*. Avec un blaireau trempé dans l'eau pure ou alcoolisée à 10 °/₀ d'alcool à brûler, on délaye à la surface de la pâte la quantité nécessaire pour charger le blaireau convenablement, sans qu'il soit saturé de la préparation. On enduit le dos des plaques d'une couche mince. Pour que la préparation ait une bonne consistance, il faut que le blaireau colle bien à la plaque et qu'il tire au moment de l'étendage ; s'il en est autrement, on le repasse sur la pâte pour en délayer un peu plus et rendre la préparation plus consistante. Avant d'enduire le dos des plaques, il faut faire un essai sur un morceau de verre bien propre. Les plaques sèchent en 10 à 20 minutes ; on peut les mettre à sécher dans une boîte à rainures à double couvercle. Pour enlever l'enduit, avant le développement, on se sert d'une éponge humide qui le fait disparaître instantanément.

M. Balagny (3) emploie la composition suivante comme antihalo :

Eau	1000 grammes
Gomme laque blanche	120 »
Borax	20 »

On opère avec de l'eau chaude en se servant d'une bonne laque blanche. On fait bouillir, s'il le faut, pour bien effectuer la solution.

On ajoute alors :

Carbonate de soude	2 grammes
Glycérine	2 cent. cubes

et l'on filtre.

Cette préparation constitue un excellent vernis pour clichés.

Pour transformer ce vernis en vernis antihalo, on le coupe d'eau par moitié et l'on y incorpore un mélange par parties égales de dextrine et de terre de Sienne brûlée. Le mélange doit fournir une pâte pas trop liquide que l'on étend avec une queue de morue. La dessiccation s'effectue en 45 minutes. On enlève l'antihalo aisément avec une éponge imbibée d'eau.

III. — Procédés positifs.

Pendant plusieurs années, les papiers par développement qui ont eu la vogue étaient à base de gélatino-bromure. Ce n'est que plus tard que l'on a eu l'idée de préparations plus maniables, possédant une rapidité plus atténuée. Le papier au bromure, par suite de sa nature sensible, exige une manipulation très soignée pour éviter le voile. En outre, sa rapidité exige une pose exacte pour l'obtention d'une bonne épreuve.

Le chlorobromure entre maintenant dans la composition d'un certain nombre de papiers que l'on peut tirer à la lumière artificielle mais qui se laissent développer sans nécessiter l'emploi de la lanterne rouge. Cet avantage est appréciable, car il donne, entre autres latitudes, celle de mieux voir le développement. Son exposition sera plus longue naturellement. Un cliché normal à la lumière diffuse (à 2 mètres d'une fenêtre) demande $\frac{1}{10}$ de seconde, à la lumière du Bec Auer de 30 secondes à 1 minute et demie. Le mode d'éclairage le plus pratique est la combustion de 2 à 3 centimètres de magnésium en ruban à 50 centimètres du châssis. Avec une pose un peu courte, la tonalité est verte ; une exposition exagérée jaunit la teinte. Si l'on désire un ton déterminé, le mieux sera d'abord de déterminer la pose normale pour le ton noir. On modifiera ensuite temps de pose et révélateur dans le sens que l'on voudra.

Les révélateurs à utiliser devront toujours renfermer du bromure ; l'absence de ce réactif pro-

(1) *Bull. Soc. franç. Photographie*, **1904**, 331.
(2) *Bull. Soc. franç. Photographie*, **1904**, 482.
(3) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1904**, 425.

voque un voile. Les substances réductrices qui conviennent le mieux sont l'*édinol* et l'*hydroquinone*. Voici deux formules à employer avantageusement :

	I	II
Eau	—	1000
Eau bouillie	1000	—
Sulfite de sodium cristallisé	125	—
Sulfite d'acétone Bayer	—	50
Carbonate de sodium cristallisé	10	35
Hydroquinone	15	—
Edinol	—	10
Bromure de potassium	10	—

Le révélateur spécial à l'édinol de Bayer réussit également bien (1).

Gélatino-bromure d'argent a noircissement direct. — Le Dr A. Foucaut et M. G. Foucaut ont déjà préconisé ce genre de préparation. Des expériences nouvelles (2) montrent que le gélatino-bromure est quatre fois plus sensible à la lumière que les principaux papiers positifs en usage. La production d'épreuves par noircissement direct est donc possible avec rapidité et les auteurs ont obtenu des résultats encourageants qui permettent de prévoir un bon accueil pour des produits sensibles de cet ordre.

Papier a la gomme arabique et a l'azotate d'argent. — M. Reiss (3) indique, ainsi qu'il suit, la préparation de ce papier.

Tout papier bien encollé est apte à servir de support. Le Canson pour lavis, les papiers pour correspondance d'origine anglaise réussissent parfaitement. L'essentiel est que le support ait un bon encollage.

L'émulsion se fait en dissolvant :

Eau	100 grammes
Gomme arabique de bonne qualité pulvérisée	100 »

On prend ensuite 5 grammes de cette solution que l'on verse dans un mortier de porcelaine et que l'on additionne de 3 centimètres cubes d'acide acétique glacial. Le mélange se coagule ; on le broie jusqu'à homogénisation parfaite. A ce moment, on opère à la lumière jaune pour lui incorporer 1 gramme d'azotate d'argent dissous dans 3 grammes d'eau distillée, Un nouveau broyage est nécessaire pour arriver à un bon mélangeage.

Le papier à sensibiliser a été fixé au préalable sur une planche. On étend alors l'émulsion fraîchement préparée en s'aidant d'un fort pinceau en soies de porc. Il faut opérer rapidement car la dessiccation est prompte. Pour avoir une couche régulière, il est nécessaire de régulariser le dépôt avec un pinceau plat. On recouvre une feuille 18 $\times$ 24 avec 3 centimètres cubes.

On sèche le papier en le suspendant 10 à 15 minutes dans une pièce à peine éclairée. Ce papier se conserve de 24 à 48 heures.

Le tirage se fait dans les conditions ordinaires. La nature du papier a une influence sur la tonalité de l'épreuve. On tire un peu vigoureusement. Les blancs doivent avoir une teinte orangé clair au sortir du châssis.

On lave avant de fixer, puis passe 10 minutes dans l'hyposulfite à 2 %. Le virage à l'or donne des tons violets ; on prendra :

Eau	100 cent. cubes
Acide chlorhydrique pur	2 »
Solution de chlorure d'or à 1 %	5 »

Les tons bleus s'obtiennent avec :

Eau	100 cent. cubes
Sulfocyanure d'ammonium	5 grammes
Solution de chlorure d'or à 1 %	5 cent. cubes

Pour les tons noirs purs, on passe d'abord l'épreuve dans :

Eau	100 grammes
Borax	1 »
Acétate de sodium	1 »
Solution de chlorure d'or à 1 %	5 cent. cubes

Ensuite on vire dans un bain au platine, composé comme l'indique Namias.

Eau	1000 grammes
Acide chlorhydrique pur	5 »
Acide oxalique	10 »
Chloroplatinite de potassium	1 »

(1) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1905**, 36.
(2) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1904**, 255.
(3) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1904**, 521.

Ce bain peut être employé directement; il fournit des tons platinés.

Papier auto-vireur. — M. Ræthel fabrique, sous les noms de *Ancre Doro* et *Doro Matt*, des papiers dont la tonalité est agréable, la conservation bonne et la manipulation simple.

Une fois tirées, les épreuves sont passées dans un premier bain :

Eau	250 grammes
Sel marin	10 »

maintenu à 20° et dans lequel elles séjournent 10 minutes.

On fixe à l'hyposulfite à 10 % pendant 2 à 3 minutes et lave ensuite. Ce papier permet l'utilisation de clichés doux, donne une impression rapide et fournit des tons réguliers.

Tons chauds. — La production de tons chauds dans les diapositives présente des difficultés comme ont pu s'en rendre compte tous ceux qui ont cherché à en obtenir. M. Fabre [1] a donné un mode opératoire qui permet de diminuer le nombre des non-réussites. On sait que le développement à l'hydroquinone de clichés largement exposés amène, quand on prolonge l'action du révélateur en présence de bromure de potassium, un voile dichroïque formé d'argent colloïdal. Il est possible de se débarrasser de ce voile.

On exposera donc la diapositive longuement et pendant le développement on laissera se produire ce voile, quitte à l'enlever plus tard. Le bain est formé avec :

Eau	1000 grammes
Hydroquinone	20 »
Sulfite de sodium cristallisé	150 »
Carbonate de sodium	100 »
Bromure d'ammonium	2 »

Au besoin, si les plaques ont une tendance au voile ordinaire, on ajoutera 10 grammes de bromure de potassium au bain précédent.

L'image se développe (avec un voile dichroïque) et si l'on veut des tons très rosés, on ajoute au bain quelques gouttes d'une solution renfermant :

Ammoniaque ordinaire	101 cent. cubes
Chlorure d'argent	0,5 gramme

L'image voilée est lavée avec une solution de :

Eau	1000 grammes
Permanganate de potassium	1 »

et elle reste dans ce bain jusqu'à disparition du voile. Le précipité de composés du manganèse est enlevé par lavage avec :

Eau	500 cent. cubes
Bisulfite de sodium	500 »

Le positif sort limpide de ce traitement. On peut lui faire subir, si besoin est, une descente avec l'affaiblisseur de Farmer ou le sulfate de cérium. La liqueur suivante réussit également :

Eau	1000 grammes
Acide sulfurique	0,5 à 1 cent. cube
Permanganate de potassium	1 gramme

Ce dernier bain est suivi d'un passage au bisulfite.

IV. — Fixateurs.

La fixation des épreuves photographiques n'a fait l'objet que d'études indirectes ayant trait à l'élimination de l'hyposulfite.

La Société Bayer fabrique un éliminateur qui permet de réduire à peu de temps le lavage des épreuves. La solution est à 1 % de ce produit et on le laisse agir 3 minutes au plus pour les plaques et papiers minces et jusqu'à 5 minutes s'il s'agit de cartons, après avoir passé l'épreuve à l'eau trois fois. On rince ensuite.

Les perborates fournissent un bon moyen d'élimination de l'hyposulfite de sodium. Le boroxylithe est un produit à base de perborate alcalin qui donne d'excellents résultats. On l'emploie en solution à 0,5 %. Son activité est considérable ; avec 100 centimètres cubes de solution, on lave une douzaine de plaques 9 × 12. C'est donc un éliminateur des plus énergiques.

(1) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1904**, 394.

V. — Virages.

Virage des diapositives. — L'an dernier, nous signalions un mode de virage applicable aux épreuves diapositives au gélatino-bromure d'argent. Voici un mode opératoire [1] un peu différent. L'image formée d'argent réduit est transformée en chlorure d'argent dans le bain :

Eau	100 cent. cubes
Bichromate de potassium	5 grammes
Acide chlorhydrique	3 cent. cubes

Quand la plaque est blanche, on la lave jusqu'à disparition de la teinte jaune due au bichromate et l'on expose à la lumière dans une cuvette d'eau renfermant quelques centimètres cubes d'une solution d'acide sulfureux. Au bout d'une heure à la lumière diffuse, ou de quelques minutes en plein soleil, la décomposition est complète. Il faut avoir soin d'exposer successivement à la lumière le côté gélatine et le côté verre, de manière à réduire le chlorure d'argent dans toute son épaisseur. Au lieu d'acide sulfureux, on peut se servir d'azotate d'argent.

Le virage à l'or s'opère comme pour les épreuves par noircissement direct. Si l'on passe à l'hyposulfite, ce qui n'est pas indispensable, l'image s'affaiblit et passe au gris. En employant l'ammoniaque comme fixateur, le ton vire au brun. Le fixage sans virage donne à l'argent une couleur brun orangé.

Dans ces dernières années, on a beaucoup prôné les virages aux ferrocyanures métalliques. Tous les résultats obtenus n'ont pas été encourageants, car si certaines épreuves ont gardé leur stabilité pendant plusieurs années, d'autres sont devenues inutilisables au bout d'un temps relativement court. Le virage à l'urane, que l'on peut prendre comme exemple, est la conséquence de la formation d'un ferrocyanure d'urane qui donne la coloration et qui est mélangé de ferrocyanure d'argent blanc et opaque.

Quand on lave sans soin les épreuves, on s'expose à avoir des stries au lavage et au séchage, par suite de la solubilité relativement importante des ferrocyanures dans l'eau, surtout si cette dernière est alcaline. Le collage peut provoquer des taches également, aussi recommande-t-on de ne fixer les épreuves que sur les bords.

Ces accidents sont connus et il est facile d'y remédier ; il n'en est pas de même des métallisations que l'on voit se produire parfois dans les grands noirs, au bout de plusieurs mois. Quand ceci se produit, l'image est vouée à une destruction certaine, car la métallisation gagne peu à peu toute l'épreuve qui disparaît en laissant une surface brune couverte de taches brillantes.

M. Lemaire [2] a étudié plus spécialement ce phénomène et ses expériences l'amènent à conclure que ces effets désastreux sont la conséquence de la présence du ferrocyanure d'argent dans l'épreuve. Une épreuve à l'argent transformé en ferrocyanure par traitement au ferricyanure donne, après exposition à l'air et à la lumière, des métallisations analogues à celles que l'on observe sur les épreuves virées au ferrocyanure d'urane. Cette détérioration de l'épreuve n'a pas lieu si on protège l'image par un verre. Elle ne se produit pas si l'on élimine le ferrocyanure par un réactif approprié. Le traitement de l'image par le carbonate de sodium, puis le lavage à l'acide azotique étendu que l'on a préconisés donnent une stabilité plus grande à l'épreuve sans pour cela lui assurer une durée certaine.

VI. — Renforçateurs.

Le renforcement au bichlorure de mercure n'est pas exempt d'accidents ; il occasionne parfois l'altération des clichés. On y remédie [3] en employant une solution de bichlorure de mercure additionnée de 1 % d'acide chlorhydrique. On lave ensuite avec beaucoup de soin et l'on termine le rinçage avec une solution à 1 % d'acide citrique, puis un dernier lavage à l'eau pure.

VII. — Orthochromatisme.

Quand on désire obtenir photographiquement une représentation correcte en noir et blanc, avec demi-teintes grises intermédiaires, il faut recourir aux plaques orthochromatiques et aux écrans. La grande sensibilité des plaques aux bleus et aux violets a imposé de bonne heure l'emploi d'un écran jaune. La tonalité jaune ne peut être quelconque, elle doit être choisie de manière à absorber plus ou moins complètement les radiations chimiques ou radiations actiniques. Le groupe des radiations spectrales qui nous intéressent le plus particulièrement quand il s'agit d'orthochromatisme comprend le rouge, le jaune et le vert. Nous avons

(1) Le Mée. — *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1904**, 413.
(2) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1905**, 84.
(3) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1904**, 508.

donc intérêt à nous munir d'écrans ayant le plus de luminosité pour ces radiations. Ordinairement on utilise des glaces à faces parallèles colorées dans la masse qui ne rendent pas le service qu'on leur demande. On peut s'en convaincre facilement en examinant une gamme de teintes pigmentaires renfermant les principales couleurs du spectre. En superposant l'écran on voit bien que les bleus et les violets sont éteints dans une certaine proportion, mais que, dans le jaune et le vert, il y a une absorption plus ou moins considérable de ces rayons.

M. Monpillard (1) a entrepris une étude spéciale de ces verres jaunes, et il déduit de ses observations que :

1° Les écrans jaunes constitués par des glaces colorées dans la masse possédaient pour toutes les radiations du spectre un pouvoir absorbant d'autant plus considérable que l'écran étudié était de nuance plus intense ;

2° Les écrans, même les plus foncés, laissent toujours passer une certaine proportion de radiations bleues et violettes;

3° Au fur et à mesure que le pouvoir absorbant augmente pour ces dernières radiations, il augmente également pour le groupe des radiations vertes du spectre.

Les inconvénients présentés par les verres colorés dans leur masse avaient frappé Vogel, aussi dans son ouvrage sur la photographie des objets colorés (2), donnait-il la préférence à des écrans constitués par une pellicule de collodion coloré à l'*aurantia* et emprisonnée entre deux glaces à forces parallèles, collées avec du Baume de Canada. Des écrans de ce type sont livrés par certains fabricants de plaques orthochromatiques qui les préparent en vue de les adapter à la sensibilité spéciale de leurs préparations.

Ce genre d'écrans constitue un progrès sur les écrans jaunes colorés dans leur masse. Ils ont une extrême luminosité pour les radiations peu réfrangibles du spectre, tout en possédant un pouvoir absorbant considérable pour les bleus et les violets.

Voici les principales conditions qu'il s'agit de remplir pour ces écrans :

1° Absorption totale d'un groupe de radiations bleues et violettes ;

2° Luminosité considérable pour les autres radiations ;

3° Transmission par les écrans de la totalité ou de la presque totalité des radiations vertes du spectre ;

4° Etablir des types d'écrans devant toujours être comparables au point de vue des propriétés optiques.

Il y a donc tout d'abord à faire choix d'une matière colorante déterminée et, pour obtenir un écran d'une intensité donnée, à en répartir toujours le même poids par unité de surface.

C'est à la gélatine qu'il faut donner la préférence pour constituer un bon support. On prend une solution aqueuse à 5 % et, à un volume déterminé, on ajoute un poids déterminé de la matière colorante choisie. Il ne reste plus qu'à en étendre une quantité déterminée pour une surface donnée. En opérant ainsi nous saurons le poids réparti par unité de surface.

Pour savoir sur quelle substance doit porter le choix et qu'elle est la quantité de cette matière à répartir par unité de surface, l'observateur a eu recours au spectrophotomètre d'Arsonval. L'étude des matières colorantes employables dans la confection des écrans, a montré que pour chaque colorant il existe une intensité limite, qu'il est inutile de dépasser, car si l'on augmente la quantité de matière dans l'écran, on perd en luminosité sans gagner au point de vue de l'étendue de la région absorbée dans le bleu. C'est donc l'examen spectrophotométrique qui déterminera la dose à adopter pour le courant.

Voici comment l'on procède. Chaque écran est constitué par deux glaces à faces parallèles. L'une d'elles a été parfaitement nettoyée à l'alcool et époussetée, puis disposée sur un pied à vis calantes. La surface de l'écran une fois calculée, on y fait couler avec une pipette un volume déterminé de solution gélatineuse colorée et l'on recouvre d'une cloche. Quand la gélatine a fait prise, la glace est portée sous un dessiccateur et abandonnée au séchage.

La couche étant parfaitement sèche, il ne reste plus qu'à la recouvrir par l'autre glace à faces parallèles en les réunissant par du baume de Canada.

L'interposition d'un écran jaune augmente naturellement le temps de pose et la détermination du coefficient par lequel on doit multiplier la durée de la pose normale, pour obtenir un bon négatif, est délicate. En adoptant un jaune pur on peut compter de 2 à 4 fois le temps de pose normal.

Dans une épreuve correcte au point de vue chromatique, toute nuance, quelle que soit sa tonalité ou son intensité doit être traduite par une demi-teinte plus ou moins accentuée, mais jamais par du noir puisque la sensation de couleur est une sensation lumineuse, ni par du blanc puisque cette sensation de couleur implique l'absence d'un groupe plus ou moins important des radiations spectrales constituant la lumière blanche. L'examen de plusieurs émulsions sensibles

(1) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1904**, 178, 199 et 319.

(2) *La photographie des objets colorés à leurs valeurs réelles*. Paris, Gauthier-Villars, **1887**.

au jaune et au vert montre que la fabrication de ces plaques semble subir en ce moment une évolution des plus intéressantes en raison des conséquences qui peuvent en résulter au point de vue de la solution du problème de l'orthochromatisme.

Si on établit les courbes de noircissement d'une plaque sensible au jaune et au vert de marque courante, pour les diverses radiations du spectre et pour des durées d'exposition variant suivant une progression déterminée (2, 4, 8, 12 secondes, etc.) nous constatons que, pour obtenir un noircissement du *jaune* égal à celui de la région du *bleu* avec une pose de 2 secondes, la pose devra être 2 secondes × 6. Ceci est vrai, que la pose est à sextupler, si nous désirons procéder à une sélection des couleurs ; mais il n'en est plus de même, lorsqu'il s'agit d'interpréter en noir les valeurs relatives du jaune et du blanc de notre sujet. Il faut alors une durée d'augmentation telle que, lors du tirage de l'épreuve en positif, les jaunes purs se détachent en légère grisaille sur les parties blanches du modèle. En pratique, le cofficient 6 peut être abaissé à 4. Si nous examinons maintenant quel est le rapport existant entre les durées du temps de pose nécessaire pour obtenir une égale intensité de noircissement dans le bleu et dans la région verte, nous arrivons à un coefficient plus élevé que le précédent ; il nous faudra multiplier la durée de pose par 13 pour avoir les verts bien en valeur.

Dans ces conditions un sujet présentant à la fois des tonalités vertes et jaunes demandera, pour l'obtention des verts, une pose telle que les jaunes seront surexposés. Ou si nous nous contentons d'une pose quadruple de durée, nous donnant de bons jaunes, les verts seront sous-exposés et représentés par des tonalités trop sombres.

Pour un même type de plaque, sensible au vert et au jaune, le cœfficient de temps de pose varie donc avec la nature des colorations du sujet à reproduire et avec le résultat que l'on veut atteindre. Ceci a lieu indépendamment de l'écran. C'est à l'émulsion elle-même qu'il faut demander la réduction du rapport entre les durées de pose pour le jaune et le vert. Des progrès importants ont été réalisés dans cette voie et, grâce à l'orthochrome T, on est arrivé à préparer des émulsions non seulement sensibles pour le vert, le jaune et une partie de l'orangé, mais dans lesquelles la sensibilité, réduite pour les bleus et les violets, est maxima dans le jaune et une partie du vert. Grâce à ces émulsions, il n'y a plus à demander aux écrans jaunes d'éteindre une aussi grande région du spectre ; on peut les employer moins intenses et par suite plus lumineux. Néanmoins, leur utilisation est encore nécessaire pour remédier à l'écart de sensibilité de l'émulsion entre les radiations bleues et violettes et pour les radiations jaunes, vertes et orangées.

Les *Fabwerke vormals Meister Lucius und Brüning*, de Hœchst, ont entrepris tout spécialement la fabrication de matières colorantes chimiquement pures et destinées aux usages photographiques. Parmi ces substances, se détache un groupe qui comprend la fluorescéines et ses dérivés halogénés (monobromofluorescéine, dibromofluorescéine, tétrabromofluorescéine, diiodofluorescéine, tétraiodofluorescéine ou érythrosine), le rouge bengale, le cyanine dont un dérivé important a été préparé par le Dr König l'orthochrome T (éthylcyanine-iodure de p-toluquinaldine-p-toluquinoline) et forme un orthochromatisant particulièrement intéressant. Dans la même famille il faut citer aussi : l'éthylcyanine T (lépidine-p-toluquinoléine-éthyle-cyanine) orthochromatisant ayant des propriétés semblables à celles de la cyanine, mais possédant, pour certaines plaques, une sensibilité et une clarté plus grandes, tout en présentant sur le cyanine l'avantage d'être plus soluble à l'eau. Ces orthochromatisants ne permettent pas de résoudre d'une manière complète le problème du panchromatisme, mais leur action est plus avantageuse que celle des colorants proposés jusqu'ici.

Le *Pinachrome* est un colorant découvert par le même chimiste, de même que le *Pinaverdol*. Le premier sensibilise le bromure d'argent pour les radiations les moins réfrangibles du spectre jusque vers la raie B et permet d'opérer avec une très grande rapidité derrière l'écran rouge orangé, considération très importante dans la pratique de la photographie trichrome. Le second exerce plus particulièrement son action dans la partie verte du spectre ; il est spécialement recommandé dans les émulsions au collodion bromure.

En dehors des colorants jaunes, il faut citer deux matières très intéressantes au point de vue de l'absorption des radiations ultra-violettes : le *sulfate acide de quinine* et l'*esculine*. Ces substances étant incolores présentent une importance toute particulière. Les expériences faites [1] avec l'esculine montrent que des écrans de cet ordre sont capables de rendre des services tant dans la photographie ordinaire que dans la photographie interférentielle où les radiations ultra-violettes sont une gêne.

La sensibilisation des glaces orthochromatiques à l'orthochrome s'opère en baignant les plaques deux minutes dans un bain ainsi constitué :

Eau distillée	200 cent. cubes
Ammoniaque pure	2 »
Solution d'orthochrome à $\frac{1}{1000}$	3 à 4 »

(1) *Bull. Soc. franç. phot.*, Monpillard, **1904**, 437.

On rince deux à trois minutes en eau fréquemment renouvelée et on sèche. Les plaques ainsi préparées se conservent plusieurs mois sans rien perdre de leur sensibilité.

Le *Pinaverdol* s'emploie comme l'orthochrome. Les quantités indiquées ci-dessus correspondent à deux plaques 13 × 18.

Les *Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning*, de Hœchst, viennent de mettre sur le marché des plaques au gélatino-bromure sensibilisées au vert, au jaune et au rouge, au moyen de *Pinachrome*. Les essais faits par M. Clerc (1) montrent qu'elles ont une sensibilité très étendue et qu'elles constituent un progrès réel dans la voie de l'orthochromatisme.

La *Société Bayer* vient, de son côté, d'essayer l'*Homocol*. Ce produit appartient à la famille de la cyanine. Il est livré sous forme de fines aiguilles très solubles dans l'eau ou l'alcool chaud.

Pour sensibiliser les glaces, on plonge les plaques pendant deux minutes dans le mélange suivant :

Eau distillée	100 cent. cubes
Ammoniaque pure	5 »
Solution alcoolique à $\frac{1}{1000}$	1 à 2 »

On emploie 50 centimètres cubes par 100 centimètres carrés de surface.

C'est par ce procédé d'immersion dans un bain de préparation convenable, que s'opère le plus souvent la fixation de la matière orthochromatisante. Dans la pratique photographique cette manœuvre est gênante pour celui qui veut orthochromatiser ses glaces, car il dispose rarement d'un matériel et d'un espace suffisants pour exécuter facilement la dessiccation. M. Löbel a combiné un dispositif assez simple, utilisable au laboratoire. La plaque humide est posée sur deux cales en carton reposant sur le fond d'une première boîte. Dans cette boîte on a engagé un tube traversant le couvercle et un tube perforant le fond. Cette boîte est enfermée dans une seconde boîte laissant passer deux tubes se raccordant aux tubes précédents. Il suffit pour sécher la plaque, de relier le tube inférieur à une trompe et de faire arriver par le tube supérieur de l'air séché sur de l'acide sulfurique. En deux heures au maximum la dessiccation est complète :

L'orthochromatisation peut aussi s'effectuer dans l'émulsion. La société Bayer a breveté un procédé pour préparer les émulsions sensibilisés à l'air de colorants (Brevet 336298 du 11 janvier 1904).

Les plaques orthochromatiques actuellement dans le commerce forment deux classes, d'après M. Guilleminot (2), les plaques sensibles au violet, au bleu, au jaune et au vert et les plaques sensibles au jaune et au vert, insensibles au bleu et au violet. Cette distinction est basée sur ce que les premières nécessitent l'emploi d'nn écran jaune pour annuler ou atténuer le bleu, c'est-à-dire pour donner le maximum d'effet orthochromatique, tandis que les secondes en sont dispensées. Ces dernières sont préparées avec une couche écran, en contact avec l'émulsion, soit par l'addition directe à l'émulsion d'une assez forte proportion d'un colorant jaune.

On trouve aussi des plaques mixtes atténuant plus ou moins le bleu. Il est évident que, dans ce cas, l'on n'est pas dispensé de l'écran.

Pour employer ces plaques il faut prendre certaines précautions préliminaires si l'on veut obtenir de bon résultats. Les plaques orthochromatiques à sensibilité intégrale conservée, peuvent remplacer les plaques ordinaires dans tous les cas ; elles donneront de meilleurs résutats, si elles ont une sensibilité suffisante. L'adjonction d'un écran jaune est facultative, mais les plaques deviennent aptes par son emploi à rendre convenablement les objets les plus difficiles à photographier. Les plaques à sensibilité réduite pour le violet constituent des plaques spéciales qui ne peuvent convenir pour tous les cas. Leur sensibilité générale est un peu faible. Il est inutile d'employer un écran dans la plupart des circonstances, cependant certains sujets (lointains, montagnes neigeuses) ne sont rendus suffisamment qu'en adoptant l'usage d'un écran.

Dans ces considérations on n'a pas tenu compte des plaques sensibles au rouge et jaune (panchromatiques). Ces dernières n'ont guère d'utilité que pour les professionnels du procédé trichrome alors que les plaques que nous avons examinées sont celles qui conviennent au cas général.

VIII. — Photographie des couleurs.

Procédé aux sels d'argent. — Pour reproduire une image colorée sur gélatine ou sur verre, on applique derrière cette image transparente un papier à l'argent préparé. Ce papier s'obtient en insolant jusqu'à apparition du violet clair une feuille de papier à la celloïdine, puis passant alors à sa surface une couche de gomme arabique épaisse et laissant sécher. L'exposition se fait au soleil ; elle est longue et dure de trois à quatre heures. L'image se forme avec des couleurs très vives.

M. de Saint-Florent (3), qui indique ce processus, fixe l'épreuve (après avoir laissé quelques instant à l'action de la lumière de manière à faire vernir les noirs) en la plongeant dans un bain d'ammoniaque à 2, 5 ou 3 % jusqu'à ce que l'image ait légèrement jauni dans les rouges. On

(1) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1904**, 467. — (2) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1905**, 25. — (3) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1904**, 351.

lave alors à plusieurs eaux et expose à la lumière, ce qui fait revenir les couleurs à leur intensité première. Le sulfocyanure d'ammonium donne d'aussi bons résultats que l'ammoniaque mais l'hyposulfite ne réussit pas.

Appareil photochrome. — Cet appareil imaginé par M. Chapelain ([1]) est destiné à opérer la photographie trichrome. Il donne le 9 × 12. Accessoirement il est utilisable pour la photographie ordinaire. En marche normale la première pose est faite avec un écran violet. Un coup de poire escamote la plaque et amène un écran vert à la place de l'écran violet. On fait une seconde pose. En faisant une nouvelle manœuvre on élimine la deuxième plaque et l'écran vert qui se trouvent remplacés par une nouvelle plaque et un écran rouge orangé. La troisième pose s'opère alors. On pose ordinairement 3 et 5 fois plus dans les deux dernières opérations que dans la première. Le tirage demande naturellement des papiers colorés ; ceux de la Société du photochrome conviennent très bien. Sous le premier négatif on tire une épreuve jaune, rouge sous le second, bleue sous le troisième. L'exposition à la lumière a lieu simultanément pour les trois clichés. Le papier jaune se teinte en bistre, et c'est lorsque l'image est bien apparente que l'on arrête l'impression. Sur le rouge et le bleu on ne voit aucune trace d'insolation. Il n'y a plus qu'à superposer les trois monochromes après leur dépouillement.

Méthode interférentielle. — Jusqu'ici la photographie des couleurs par le procédé. Lippmann nécessitait un châssis spécial permettant d'appuyer la glace sur un miroir de mercure. M. Rothé ([2]) est arrivé à des résultats satisfaisants en se servant d'une glace gélatinée sans miroir. L'auteur a pensé que les plans d'argent les plus voisins de la gélatine, et la lame mince formée par la surface la gélatine et le premier plan d'argent intervenaient pour une très large part dans la production des couleurs, lorsqu'on observe la face gélatine par réflexion. Il est logique d'admettre qu'entre la gélatine et le mercure tout l'air n'a pas été chassé. Il subsiste une mince couche, qui est trop mince pour que l'épaisseur traversée introduise une différence de marche appréciable, mais dont la présence peut causer une réflexion sur la surface de la séparation gélatine et air avec une différence de phase déterminée. Avec des poses prolongées on arrive à avoir des photographies en couleurs par réflexion de la lumière sur la surface gélatine-air seulement.

Il suffit de placer dans un appareil quelconque, la face tournée vers l'objet, une plaque transparente préparée d'après les indications de M. Lippmann.

Nous croyons bon de rappeler comment se préparent ces plaques.

Dans les 100 grammes de gélatine dure à 5 °/₀ on fait dissoudre 0,53 gr. de bromure de potassium. On porte dans l'obscurité et, quand la température est descendue au-dessous de 40°, on ajoute 0,75 d'azotate d'argent pulvérisé. On agite. Pour l'orthochromatisme l'émulsion reçoit une addition de 3 centimètres cubes d'une solution alcoolique à 1/500 et 10 centimètres cubes d'une solution alcoolique de rouge glycine.

Cette émulsion est ensuite coulée comme du collodion après filtrage sur coton de verre. Les plaques sont employées tièdes et posées bien horizontalement. Une fois la prise effectuée on procède à un lavage d'une demi-heure et l'on sèche ensuite. Cette préparation est utilisable pendant six semaines, mais il vaut mieux, avant d'en faire usage, faire subir une seconde sensibilisation. On verse sur la surface des plaques une solution de :

Alcool concentré	100
Azotate d'argent	0,5
Acide acétique	Quelques gouttes

La plaque est ensuite agitée; elle est sèche en quelques minutes. La sensibilité croît avec un repos de quelques heures.

M. Goddé qui a réussi également de belles épreuves par la méthode interférentielle opère un peu différemment. Il prépare d'abord deux solutions.

A	Eau distillée	90 cent. cubes
	Gélatine Drescher dure	4 grammes
	Bromure de potassium	0,55 »
	Rouge glycine A. G. F. A en solution alcoolique à 1/500	11 »
	Cyanine pure de Hœchst en solution alcoolique à 1/500	3 »
B	Eau	10 cent. cubes
	Azotate d'argent	0,75 »

On verse A dans B et agite à la température de 32° à 38°, puis on filtre et pose sur les plaques. Au moment de l'emploi on plonge dans un excitateur :

Alcool à 95-96 °/₀	40 cent. cubes
Azotate d'argent en solution aqueuse à 10 °/₀	0,6 »
Acide acétique cristallisable	2 gouttes

Cette solution se conserve en flacons bruns dans l'obscurité.

(1) *Bull. Soc. franç. Phot.*, **1904**, 520. — (2) *C. R.* **1904** et *Rev. des sc. phot.* **1904**, 250.

RECHERCHES PHOTOGRAPHIQUES

Par MM. **A.** et **L. Lumière** et **A. Seyewetz.**

I

Sur l'altération des révélateurs au diamidophénol et leur conservation

Les propriétés révélatrices remarquables du diamidophénol, notamment sa grande énergie réductrice et son pouvoir développateur en l'absence d'alcali ont permis, comme on le sait, de généraliser son emploi.

Malgré la facilité avec laquelle on peut préparer ce révélateur au moment de s'en servir, son utilisation pratique ne s'est pas généralisée autant qu'on était en droit de le supposer, par suite de ce fait qu'il perd assez rapidement son énergie réductrice (1).

Dans la présente étude, nous nous sommes proposés de déterminer les causes d'altération des révélateurs au diamidophénol et de rechercher les moyens de conserver ces solutions développatrices.

On a cru jusqu'ici que la plus importante de ces causes consistait dans la facilité avec laquelle les solutions diluées de sulfite de soude absorbent l'oxygène de l'air. On peut, en effet, supposer que le sulfite de soude jouant le rôle d'alcali dans le révélateur, celui-ci perd son pouvoir développateur dès que le corps fonctionnant comme alcali, ne possède plus cette propriété.

On peut également supposer que la coloration jaune, puis brune, puis rouge, que prend la solution à mesure que ses propriétés réductrices diminuent, est due à l'oxydation progressive du diamidophénol, par suite de la destruction du sulfite de soude.

Nous avons reconnu que cette hypothèse généralement admise est inexacte et que l'altération des révélateurs au diamidophénol n'est pas due à la destruction du sulfite de soude, mais à l'oxydation à l'air du diamidophénol, qui est seulement retardée, mais non pas empêchée par la présence du sulfite.

Si l'on dose, en effet, la quantité de sulfite de soude que renferme un révélateur normal au diamidophénol ayant la composition suivante :

Eau	1 000 centimètres cubes
Diamidophénol	5 grammes
Sulfite de soude anhydre	30 grammes

lorsqu'il a perdu sensiblement toute propriété réductrice et que la solution est colorée en rouge foncé, on constate qu'il renferme encore 75 % de la quantité primitive de sulfite, quantité bien suffisante pour permettre d'obtenir avec un révélateur fraîchement préparé, une énergie réductrice très voisine de celle du révélateur normal.

On constate, d'autre part, que si l'on ajoute de nouveau du sulfite de soude dans la solution épuisée, on n'augmente pas sensiblement ses propriétés réductrices, tandis que le révélateur reprend son énergie primitive dès qu'on l'additionne de la quantité initiale de chlorhydrate de diamidophénol. C'est donc bien la destruction du diamidophénol qui paraît causer la perte de l'énergie développatrice.

Afin de reconnaître si cette destruction provient d'une oxydation due à l'absorption de l'oxygène de l'air, nous avons rempli de révélateur normal un flacon de 1 litre bouché hermétiquement et paraffiné et nous l'avons abandonné pendant un an environ. Il nous a été ainsi possible de constater que, dans ces conditions, le révélateur ne se colore que très faiblement en jaune et que son énergie réductrice n'a pas diminué notablement après une aussi longue conservation. On peut également retarder de beaucoup l'altération d'un révélateur au diamidophénol placé dans un flacon non bouché en le recouvrant d'une couche de ligroïne ou de pétrole qui empêche l'accès de l'air. C'est donc bien l'oxygène de l'air qui produit cette altération.

Influence de la quantité de suffite de soude. — Comme le sulfite de soude retarde notablement l'oxydation à l'air du chlorhydrate de diamidophénol, nous avons recherché si, en augmentant la quantité de sulfite dans le révélateur, on ne peut pas prolonger la durée de sa conservation. Dans ce but, on a comparé la conservation d'un développateur normal avec celle d'une solution renfermant la même proportion de diamidophénol, mais des quantités de sulfite plus

(1) La rapidité avec laquelle se produit cette diminution du pouvoir réducteur variant avec la température du liquide, il est impossible de fixer le temps exact après lequel un révélateur normal au diamidophénol devient inutilisable. Néanmoins, on constate expérimentalement que si l'on conserve ce révélateur dans un flacon d'un litre à goulot étroit, non bouché et à moitié plein, à la température de 17° environ, son pouvoir développateur décroît petit à petit pour devenir nul après vingt jours environ.

faibles que la quantité normale, ou croissantes jusqu'à la saturation. Les solutions renfermaient 5 grammes de diamidophénol par litre et les quantités suivantes de sulfite de soude :

N° 1	Solution de diamidophénol sans sulfite.					
N° 2	»	»	+ 1	gramme de sulfite	anhydre	par litre
N° 3	»	»	+ 2	»	»	»
N° 4	»	»	+ 5	»	»	»
N° 5	»	»	+ 10	»	»	»
N° 6	»	»	+ 15	»	»	
N° 7	»	»	+ 30	»	»	»
N° 8	»	»	+ 50	»	»	»
N° 9	»	»	+ 75	»	»	»
N° 10	»	»	+ 100	»	»	»
N° 11	»	»	+ 150	»	»	»
N° 12	»	»	+ 200	»	»	»
N° 13	»	»	+ 250	»	»	»

Les solutions ont été abandonnées dans des flacons de 1 litre non bouchés, et on les a maintenus à la même température. On a constaté que, jusqu'à la teneur de 3 $^0/_0$, la solution se colore d'autant moins rapidement qu'elle renferme plus de sulfite, mais au delà de cette teneur, la coloration au bout du même temps devient d'autant plus intense qu'il y a plus de sulfite. Avec la solution n° 13, qui est saturée, la coloration augmente beaucoup plus rapidement qu'avec les autres. Elle se dégrade depuis la surface du liquide jusqu'au fond, ce qui indique que l'absorption d'oxygène par la surface a lieu plus rapidement que la diffusion du liquide oxydé, dans la couche inférieure de la solution. Si l'altération du révélateur au diamidophénol était due à l'oxydation du sulfite de soude, on aurait observé l'inverse de ce qui s'est passé : non seulement la proportion de sulfite étant plus grande, les solutions concentrées en auraient conservé plus longtemps la quantité nécessaire pour éviter l'oxydation, mais la solution étant plus riche en sulfite aurait dû s'oxyder plus lentement. Nous avons montré, en effet, dans une étude antérieure (1) que les solutions de sulfite de soude absorbent d'autant plus lentement l'oxygène de l'air qu'elles sont plus concentrées.

CONSERVATION DES SOLUTIONS CONCENTRÉES DE DIAMIDOPHÉNOL ET DE SULFITE DE SOUDE

Nous avons recherché la possibilité d'augmenter la durée de conservation du révélateur au diamidophénol en augmentant à la fois sa teneur en diamidophénol et sa teneur en sulfite de soude.

On a, dans ce but, ajouté à une solution saturée de sulfite de soude anhydre (250 grammes par litre) la quantité correspondante de diamidophénol (40 grammes par litre), de façon à pouvoir préparer la solution normale en étendant la solution concentrée de sept fois son volume d'eau.

Dans ces conditions, même en flacons bien bouchés, la solution noircit beaucoup plus rapidement que le révélateur normal conservé ainsi, et il se forme au bout de quelque temps un précipité brun cristallin qui augmente lentement.

On peut expliquer facilement pourquoi, plus les solutions sont riches en sulfite, plus elles s'oxydent rapidement à l'air, pour la même teneur en diamidophénol. On peut supposer, en effet, que le sulfite est d'abord employé pour libérer la base du chlorhydrate de diamidophénol d'après l'équation suivante :

$$C^6H^3\begin{cases}OH\\AzH^2(HCl)\\AzH^2(HCl)\end{cases} + 2\,SO^3Na^2 = 2\,NaCl + 2\,SO^3HNa + C^6H^3\begin{cases}OH\\AzH^2\\AzH^2\end{cases}$$

Le calcul effectué d'après l'équation précédente montre que, pour 5 grammes de chlorhydrate de diamidophénol que renferme 1 litre de révélateur, il faut 6,3 gr. de sulfite de soude anhydre.

Au delà de cette quantité théorique de sulfite, il y a lieu de tenir compte, en outre, du pouvoir réducteur de ce corps, de la réaction alcaline qu'il communique à la solution et qui croît avec la proportion de sulfite. L'alcalinité, favorisant, comme on le sait, l'oxydation des phénols et des amines, il est probable que cette réaction contrebalancera l'action réductrice à partir d'une certaine teneur en sulfite de la solution de diamidophénol.

D'autre part, la diminution d'énergie réductrice des solutions concentrées de diamidophénol dans la solution saturée de sulfite conservés en flacons pleins et bouchés, et la formation d'un abondant précipité cristallin brun peuvent s'expliquer par ce fait que le diamidophénol (base) est très peu soluble dans la solution saturée de sulfite. On peut supposer que ce corps très altérable, se précipite et diminue ainsi notablement l'énergie réductrice de la solution.

On peut tirer de l'étude précédente les conclusions suivantes :

1° L'altération des révélateurs au diamidophenol n'est pas due à l'oxydation du sulfite de

(1) *Bulletin de la Société française de photographie*, mai 1904, p. 226.

soude, mais à celle du diamidophénol, le sulfite s'oxydant beaucoup moins en présence du diamidophénol qu'en simple solution aqueuse ;

2° L'excès de sulfite sur la quantité normale entrant dans le révélateur, non seulement ne retarde pas l'oxydation du diamidophénol, mais contribue même à l'accélérer ;

3° Les solutions concentrées à la fois en diamidophénol et en sulfite s'oxydent plus facilement que la solution normale et ne peuvent se conserver même en flacons pleins et bouchés, par suite de la précipitation de leur amidophénol ;

4° Par contre, on peut conserver sans altération appréciable pendant un temps très long, le révélateur normal dans un flacon plein et bien bouché.

II

Sur les propriétés révélatrices de l'hydrosulfite de soude pur et de quelques hydrosulfites organiques.

Hydrosulfites alcalins. — Les propriétés révélatrices de l'acide hydrosulfureux et des hydrosulfites alcalins ont été signalées pour la première fois en 1887 (1). Pour révéler l'image latente avec ces substances, il fallait en raison de leur grande instabilité, les former dans la cuvette au moment même du développement ; car elles perdent rapidement leurs propriétés révélatrices.

L'acide hydrosulfureux, était primitivement obtenu en ajoutant de la grenaille de zinc dans une solution d'acide sulfureux. Le liquide renfermait outre l'acide hydrosulfureux, de l'hydrosulfite de zinc. Les images obtenues étaient peu intenses et très voilées.

L'hydrosulfite de soude, préparé en ajoutant de la grenaille de zinc à du bisulfite de soude, donne des résultats encore inférieurs à ceux fournis par la solution d'acide hydrosulfureux naissant (1).

Depuis que les propriétés révélatrices de l'acide hydrosulfureux ont été signalées, aucun perfectionnement pratique n'ayant été apporté dans la stabilisation et la purification de cet acide ou de ses sels, les résultats obtenus avec ces corps dans le développement n'avaient pu être améliorés.

Tout récemment la Badische Anilin und Soda Fabrik a pu obtenir l'hydrosulfite de soude pur et anhydre en faisant arriver de l'anhydride sulfureux sur du sodium en suspension dans de l'éther (2). Le produit ainsi obtenu a l'aspect d'une poudre blanche ; il est inaltérable dans l'air sec, très soluble dans l'eau. Ses solutions aqueuses ne se décomposent que lentement.

Nous avons étudié les propriétés révélatrices de cette substance et constaté qu'elles diffèrent notablement de celles du produit impur expérimenté autrefois.

La solution aqueuse d'hydrosulfite de soude pur se comporte comme un révélateur énergique : l'image obtenue est très vigoureuse, mais un voile se forme au bout de quelques instants et il augmente beaucoup avec la durée du développement.

En additionnant le révélateur d'une quantité suffisante de solution de bromure de potassium à 10 °/₀ on peut éviter complètement le voile, si l'on emploie des solutions d'hydrosulfite convenablement diluées et suffisamment acidulées par le bisulfite de soude. Les proportions qui nous ont paru donner les meilleurs résultats sont les suivantes ;

Eau	1000 centimètres	cubes
Hydrosulfite de soude	20	»	»
Solution de bromure 10 °/₀	70	»	»
Bisulfite de soude commercial	100	»	»

Avec ce révélateur on peut développer en trois minutes environ une image normalement posée. L'excès du bisulfite de soude n'augmente pas sensiblement la durée du développement.

Si l'on met en liberté l'acide hydrosulfureux en ajoutant un acide à la solution d'hydrosulfite, celle-ci se colore en brun et ses qualités développatrices sont notablement atténuées, l'image obtenue est peu intense et beaucoup plus voilée qu'avec l'hydrosulfite de soude.

Malgré son énergie révélatrice, l'hydrosulfite de soude ne peut être utilisé pratiquement à cause de l'odeur très piquante que dégagent ses solutions.

Hydrosulfites organiques. — L'étude des propriétés de l'hydrosulfite de soude nous a amenés à essayer de préparer des hydrosulfites de bases organiques douées elles-mêmes de propriétés révélatrices, de façon à obtenir des composés salins dont l'acide, de nature minérale, et la base, de nature organique, sont tous deux des substances développatrices. On ne connaissait jusqu'ici, parmi les corps analogues, que ceux formés par la combinaison de deux composés organiques, l'un jouant le rôle d'acide, l'autre celui de base. De ce nombre sont la *métoquinone* et l'*hydramine*.

Nous avons réussi à obtenir divers hydrosulfites organiques ; c'est du moins ce que l'étude des propriétés de ces corps permet de supposer, leur instabilité rendant toute analyse incertaine.

1° *Hydrosulfite de diamidophénol.* — En mélangeant des solutions aqueuses équimoléculaires, même étendues de chlorhydrate de diamidophénol et d'hydrosulfite de soude, on obtient au bout de quelques instants, un précipité cristallin formé de paillettes blanches. Si les solutions

(1) A. et L. Lumière. — *Bull. de la Soc. franç. phot.*, 1887. — (2) Brevets français, n°s 336, 942.

sont suffisamment concentrées, le mélange des liquides se prend au bout de quelques temps en une masse cristalline. Des solutions concentrées de sulfite de soude, de bisulfite de soude ou d'hyposulfite de soude ne donnent aucun précipité cristallin analogue avec les solutions de chlorydrate de diamidophénol, on peut donc admettre qu'il s'est formé un hydrosulfite de diamidophénol. Du reste, l'étude des propriétés du composé, purifié par lavage à l'eau, à l'alcool, puis à l'éther, confirme cette hypothèse. Ce composé possède, en effet, toutes les propriétés du diamidophénol et celles d'un hydrosulfite. Si l'on essaie d'essorer sur brique poreuse la masse cristalline après qu'elle s'est précipitée au sein de la solution aqueuse, elle s'échauffe subitement, et un abondant dégagement d'acide sulfureux se produit en même temps que le composé charbonne.

Le dosage de l'acide sulfurique dans cette substance après avoir oxydé l'acide hydrosulfureux par l'eau de brome, donne des nombres voisins, quoique un peu plus faibles de ceux correspondant à la formule

$$C^6H^2 \begin{cases} OH \\ AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases} . \; SO^2H$$

ce corps perdant constamment de l'acide sulfureux, son analyse ne permet pas de tirer une conclusion certaine sur sa composition.

Il est peu soluble dans l'eau froide (solubilité 1/600), mais se dissout très facilement dans le sulfite de soude (solubilité 2 1/2 $^0/_0$ dans une solution à 3 $^0/_0$ de sulfite anhydre). Il est très peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

2° *Hydrosulfite de diamidorésorcine.* — En mélangeant des solutions, même peu concentrées, de chlorhydrate de diamidorésorcine et d'hyposulfite de soude, on obtient un précipité cristallin qui se forme dans des conditions analogues à celui obtenu avec le chlorhydrate de diamidophénol et qui, isolé et purifié comme ce dernier, possède également à la fois les propriétés de l'acide hydrosulfureux et celles de la diamidorésorcine. Sa solubilité dans l'eau et dans les solutions de sulfite de soude est comparable à celles du produit obtenu avec le diamidophénol. Son instabilité est aussi grande que celle de ce dernier, et il se dégage constamment de l'acid sulfureux. Le dosage de l'acide sulfurique après oxydation par l'eau de brome, conduit à une teneur voisine, quoique inférieure à celle qui correspond à la formule:

$$C^6H^2 \begin{cases} OH \\ AzH^2 \\ OH \\ AzH^2 \end{cases} SO^2H$$

3° *Hydrosulfite de triamidophénol.* — Le chlorhydrate de triamidophénol (obtenu par réduction de l'acide picrique) réagit également en solution aqueuse sur la solution d'hydrosulfite de soude, et donne un précipité cristallin. La formation de ce composé est plus lente que celle qui résulte de l'emploi du diamidophénol et de la diamidorésorcine. La solubilité dans l'eau est plus grande, et les autres propriétés sont analogues à celles de ces deux substances.

4° *Hydrosulfite de paraphénylènediamine.* — Nous avons pu obtenir avec le chlorhydrate de paraphénylène diamine et l'hydrosulfite de soude en opérant dans les mêmes conditions que précédemment, un composé cristallin peu stable, possédant à la fois les proprietés de l'acide hydrosulfureux et de la paraphénylène diamine. Il se forme plus lentement, et il est plus soluble dans l'eau que les composés obtenus avec les amidophénols.

5° *Hydrosulfites obtenus avec les monamines aromatiques.* — En opérant comme avec les amidophénols et les diamines, nous avons pu préparer des composés cristallins instables, avec l'hydrosulfite de soude et les chlorhydrates d'aniline, d'ortho et de paratoluidine et de xylidine commerciale, c'est-à-dire avec des bases non développatrices. Par contre, les monaminephénols simples et substituées, comme le paramidophénol, le métol, ne nous ont pas donné de semblables composés.

PROPRIÉTÉS DÉVELOPPATRICES DES HYDROSULFITES ORGANIQUES

Nous avons expérimenté les propriétés révélatrices des nouveaux composés décrits plus haut. La constitution de ceux fournis avec les bases développatrices, telles que la diamidorésorcine, le diamidophénol, le triamidophénol, la paraphénylène diamine, pouvait faire prévoir pour ces substances une très grande énergie révélatrice. Nous avons reconnu que tous ces corps paraissent se comporter à peu près de la même façon. En simple solution aqueuse, ils font apparaître très lentement et très faiblement l'image latente, d'ailleurs ils sont à peine solubles dans l'eau. Par contre, si on les dissout dans une solution de sulfite de soude on obtient des révélateurs énergiques, mais donnant un voile intense en présence même de bromure alcalin et de bisulfite.

Les composés obtenus avec les hydrosulfites et les monamines ne nous ont pas paru posséder des propriétés révélatrices. En résumé, l'hydrosulfite de soude pur, employé dans les conditions que nous avons indiquées dans la présente étude, constitue un révélateur rapide et très énergique. Ce révélateur peut être utilisé additionné d'une grande quantité de bisulfite de soude sans que la durée du développement soit sensiblement augmentée; ce qui, on le sait, n'est pas le cas avec les développateurs organiques.

Par contre, les combinaisons instables de l'acide hydrosulfureux avec les bases organiques développatrices ne présentent aucun intérêt comme révélateurs et ne confirment pas les prévisions qu'on peut faire en raison de leur constitution.

REVUE DES TRAVAUX RÉCENTS SUR LES HUILES ESSENTIELLES ET LA CHIMIE DES TERPÈNES

Par **M. Gerber**

(*Suite et fin*) (1).

Hyptis spicata (Pott). — Plante de la famille des labiées croissant en abondance en Floride. Elle fournit une faible quantité d'une essence (environ 0,005 %) de couleur jaune clair, à odeur de menthe. Les chimistes de Schimmel qui l'ont examinée (2) lui assignent les caractéristiques :

D à 15° C.	0,915
$\alpha_{(D)}$	— 27°25′
Indice d'acidité	2,17
» d'éthérification	4,35

d'après son odeur, l'essence d'hyptis doit contenir de la menthone et peut-être de la pouléone.

Mentha citrata (Erhr.). — De même provenance que la précédente (3). La plante fraîche, connue sous le nom populaire de « menthe bergamotte » fournit à la distillation environ 0,2 % d'essence de couleur jaune claire. Son odeur rappelle plus le parfum de la lavande que celui de la bergamotte.

La même plante distillée après les premières gelées donne à peu près le même rendement en huile essentielle ; mais la composition des deux essences diffère, comme le montre le tableau suivant :

	Essence de la plante fraîche	Plante gelée
D à 15°	0,8826	0,8895
$\alpha_{(D)}$	— 5°35l	— 1°41′
Coefficient d'éthérification	31,28	111,28
Acétate de linalyle correspondant	10,95 %	38,95 %

May. — Les mêmes auteurs (4) ont examiné l'essence extraite par distillation des feuilles et ramilles d'un arbuste de la famille des myrtacées, *calyptranthes paniculata* (Ruiz), qui croît à Porto-Rico et dans les îles voisines : D à 15° — 0,9509, l'essence ressemble à celle de lemongrass, et, comme elle, est riche en citral 62-63 %.

Magnolia Kobus (de Cand.). — Nouveauté du Japon, examinée par les chimistes de Schimmel et Cie (5). Obtenue par distillation des feuilles et ramilles jeunes de l'arbuste dénommé Kobus-chi, cette essence, de couleur jaune clair, offre les caractères suivants :

D à 15° C.	0,9642
$\alpha_{(D)}$	— 1°6′
Indice d'acidité	1,5
» d'éthérification	8,87

Solubilité dans 1,2 vol. d'alcool à 80 %. En augmentant la dilution, la liqueur louchit. D'après l'odeur cette essence contiendrait du safrol ; on en a isolé uue petite quantité de citral.

Nikkei. — Essence provenant d'un canelier japonais *cinnamomum Loureirii* (Nees). Cet arbuste croît dans les régions chaudes du pays, en particulier dans les provinces de Tosa et de Kii. On en distille les feuilles et jeunes pousses qui donnent environ 0,2 % d'une essence dont l'odeur agréable rappelle à la fois la cannelle de Ceylan et le citral.

D à 15°	0,9005
$\alpha_{(D)}$	— 8°45′
Indice d'acidité	3,01
Indice d'éthérification	18,6

Solubilité dans 2 à 2 1/2 vol. d'alcool à 70 %. La teneur en aldéhydes, principalement du citral, est d'environ 27 %. On a caractérisé aussi le cinéol et le linalol, qui formeraient près de 40 % de l'essence.

(1) Voir *Monit. Scient.*, mars **1905**, p. 161.
(2) *Bericht*, Schim., avril **1904**, p. 99.
(3) *Ibid.*, p. 98.
(4) *Ibid.*, p. 98.
(5) *Bericht*, octobre **1903**, p. 81.

L'ouvrage de Gildemeister et Hoffmann [1] décrit l'essence provenant de l'écorce des racines de la même plante comme une huile sensiblement plus lourde (D = 0,982), et contenant de l'aldéhyde cinnamique. Celle-ci n'a pu être isolée de l'essence des feuilles [2].

Psoralea bituminosa L. — Plante connue aussi sous le nom de *Herba trifolii bituminosi*, et fort employée autrefois en médecine contre toutes sortes d'affections. Elle est abondante dans l'Italie du nord, en particulier dans la Riviera, aux environs de Gênes. A la distillation elle ne fournit qu'une faible quantité (0,048 %) d'une essence demi concrète à la température ordinaire et dont l'odeur ne rappelle en rien le parfum spécial, bitumineux, de la plante fraîche.

D à 25°	0,8988
Indice d'acidité	57,18
» d'éthérification	12,25

On a pu en isoler des acides gras, fondant vers 38-40° C. [3].

Persil. — On sait que la graine de persil française ne contient que de petites quantités d'apiol, tandis que la graine allemande est riche en ce constituant et s'emploie exclusivement pour la préparation de l'apiol. L'essence française a été examinée par Thoms [4] qui y reconnut des traces d'acide palmitique, de phénols, d'aldéhydes ou cétones indéterminés, du pinène gauche et enfin comme constituant spécifique de la myristine qu'il a identifiée avec celle extraite de l'essence de noix muscade. Les dernières fractions contiennent un peu d'apiol.

Si l'on rapproche les formules de ces deux corps :

$CH^2 - CH = CH^2$; $CH^3O -$; $- O$; $O - CH^2$

Myristine

$CH^2 - CH = CH^2$; $- OCH^3$; $CH^3O -$; $- O$; $O - CH^2$

Apiol

on voit que l'apiol ne diffère de la myristine que par un groupe méthoxyle en plus. L'auteur se propose de rechercher, par des essais de culture directs, la cause de cette différence entre les semences des deux provenances

Piment. — On ne connaissait jusqu'ici, par des travaux très anciens, que deux des constituants de cette essence : l'eugénol et un sesquiterpène non déterminé. Les chimistes de la maison Schimmel [5] ont ajouté à cette liste plusieurs composés. Leur étude a porté sur une essence distillée par eux-mêmes, ayant comme constantes :

D à 15° C.	1,044
$\alpha_{(D)}$	— 4°30′

indices d'acidité et de saponification assez faibles et difficiles à déterminer en raison de la couleur brune très foncée de l'essence.

Le dosage de l'eugénol, d'après le procédé de Umney-Schimmel, a indiqué 78 % de ce phénol ; d'après Verley et Bolsing 73 % seulement. La portion résiduelle, débarrassée de phénol, contenait, comme fraction principale, 43,6 % de méthyleugénol.

On a caractérisé de plus du cinéol, du phellandrène et du caryophyllène, enfin une petite quantité d'acide palmitique.

La présence d'une trace d'alcools terpéniques paraît fort probable.

Roses. — Jeancard et Satie [6] ont examiné l'essence fournie par la distillation des parties constitutives de la rose sauf les pétales (calices, sépales, pistils, etc.). De 1 000 kilogrammes de ces parties vertes, ils ont obtenu une cinquantaine de grammes d'une essence colorée en vert, dont voici les constantes comparées à celles d'une essence obtenue des roses entières de Cannes, en cohobant, et à celles d'une essence recueillie sur l'eau distillée de roses, c'est-à-dire sans co-

(1) *Die aetherischen Oele*, p. 509.
(2) *Ibid.*, octobre **1904**, p. 101.
(3) *Ibid.*, p. 80.
(4) *Bericht der d. ch. Ges.*. XXXVI (**1903**), p. 3451.
(5) *Bericht* d'octobre **1904**.
(6) *Bulletin Soc. chim.*, XXVI (**1904**), p. 934.

hobation et en recueillant 1 kilogramme d'eau distillée par kilogramme de fleur chargée dans l'alambic.

	Essence des parties vertes	Essence normale par cohobation	Essence recueillie sur l'eau de roses
Rendement $^0/_{00}$ kilogrammes	50 grammes	Environ 300 grammes	Environ 70 grammes
Point de congélation	+ 8°	+ 25°5	+ 25°9
Stéaroptène $^0/_0$	51,13	33,2	58,9
Poids spécifique à 15° C	0,8704	—	—
Pouvoir rotatoire à 15°	— 41°	—	—
Acidité	6,12	—	2,24
Indice de saponification	22,4	—	14,70
Alcools totaux $^0/_0$	13,99	—	32
Citronellol $^0/_0$	13,56	—	15,1

On voit que le point de congélation n'est pas toujours en rapport avec la teneur en stéaroptène.

L'essence des parties vertes avec un point de congélation très bas contient cependant 51 $^0/_0$ de stéaroptène ; mais celui-ci est formé, en majeure partie, d'un corps qui fond déjà vers 14° C. Une autre particularité à signaler est que la totalité de l'alcool de cette essence est formée par le citronnellol.

Les auteurs ont examiné l'essence fournie par la distillation de la rose thé. Cette essence à odeur toute spéciale contient 42 à 44 $^0/_0$ de stéaroptène, quoique son point de congélation ne soit que de 23°.5. Mais ce stéaroptène paraît constitué comme celui de l'essence de calices par deux corps fondant l'un vers 14°, l'autre vers 40°.

Pour isoler le stéaroptène, les auteurs pèsent 10 grammes d'essence dans un becherglass et ajoutent 50 centimètres cubes d'acétone, solvant plus commode que l'alcool à 75 ordinairement employé puisque, par distillation, l'acétone abandonne l'éléoptène sans eau. On refroidit vers 10° sans agiter, décante en recueillant le précipité sur un filtre taré entouré d'un mélange réfrigérant. On lave plusieurs fois avec de l'acétone et essore le stéaroptène à la trompe. Le filtre taré est séché sur l'acide sulfurique dans le vide et pesé.

Comme autre constituant dont la détermination peut donner des indications sur la pureté de l'essence et éventuellement sur sa provenance, on peut doser le citronnellol dans l'oléoptène. D'après un grand nombre d'analyses, les limites seraient :

	pour l'essence de Provence	pour l'essence de Bulgarie
Stéaroptène $^0/_0$	30 à 35	18 à 23
Teneur de l'oléoptène séparé en citronnellol	20 » 23 $^0/_0$	30 à 40 $^0/_0$

D'après Schimmel et Cie (1), la teneur en citronnellol de l'essence de Bulgarie serait sensiblement plus élevée, 26 à 37 $^0/_0$, de l'essence non séparée du stéaroptène, soit 33 à 46 $^0/_0$ de l'oléoptène isolé de la paraffine.

Pour le dosage du citronnellol, ces auteurs emploient l'acide formique à 100 $^0/_0$, à raison de 2 volumes de cet acide pour 1 volume d'essence. On porte à l'ébullition avec reflux pendant 1 heure et opère pour le reste comme dans le cas d'une acétylation.

F. Hudson-Cox et W. H. Simmons (2) ont déterminé l'indice d'iode d'un certain nombre d'essences de rose. Ils ajoutent à 1 ou 2 décigrammes d'essence étendue avec 10 centimètres cubes d'alcool à 98 $^0/_0$, 25 centimètres cubes de la solution de Hübl. Après 3 heures de contact à la température ordinaire, ils procèdent au titrage de l'iode en excès. Pour toutes les essences, examinées, et admises comme pures, l'indice a oscillé entre 187 et 194.

H. von Soden et Treff ont réussi (3) à isoler de l'essence de roses le même alcool que Hesse et Zeitschel ont extrait d'abord de l'essence de néroli, le nérol. Cet alcool, qui forme de 5 à 10 $^0/_0$ du poids de l'essence, a été identifié avec le nérol de l'essence de petits grains (4).

Les mêmes auteurs ont de plus caractérisé, dans l'essence de roses, l'eugénol, environ 1 $^0/_0$, et isolé un alcool sesquiterpénique aliphatique, probablement identique au farnésol, de l'essence de fleur de cassie et de graine d'ambrette.

Une intéressante synthèse du rhodinol a été réalisée par Bouveault et Gourmand (5), en appli-

(1) *Bericht*, octobre **1904**, p. 81.
(2) *Pharmac. journal* LXXII (**1904**), 861.
(3) *Bericht d. d. chem. ges.*, XXXVII (**1904**), p. 1094.
(4) *Monit. Scient.*, **1904**, p. 227.
(5) *Monit. Scient.*, **1904**, p. 634.

quant le procédé imaginé par l'un des auteurs pour la préparation des alcools primaires en partant des acides correspondants. En réduisant par l'éthylate de sodium l'éther éthylique de l'acide géranique ou de l'acide dihydrogéranique, les auteurs ont obtenu un alcool $C^{10}H^{20}O$ identique au rhodinol des essences de roses et de pélargonium.

Rappelons ici que Barbier et Bouveault ont toujours maintenu que le rhodinol des essences de pelargonium et de roses est distinct du citronnellol, alcool correspondant à l'aldéhyde citronnellal de l'essence de citronnelle, de l'essence de mélisse, de diverses essences d'eucalyptus, etc.

Au rhodinol ils attribuent la constitution :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \quad\rangle C = CH.\ CH^2.\ CH^2 - CH - CH^2.\ CH^2OH \\ CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\ CH^3 \end{array}$$

tandis que le citronnellol serait :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \quad\rangle C - CH^2.\ CH^2 - CH^2.\ CH - CH^2.\ CH^2OH \\ CH^2 /\!/ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\ CH^3 \end{array}$$

Cette manière de voir n'est pas partagée par la grande majorité des chimistes qui admettent que l'alcool qui accompagne le géraniol dans l'essence de roses est identique à celui que Dodge a préparé le premier par réduction du citronnellal.

Sapin. — L'essence des cônes du sapin vrai (*abies pectinata*) distillée dans les Alpes styriennes et tyroliennes possède une odeur des plus fines, due, comme l'ont montré les chimistes de la maison Schimmel (1) à de petites quantités d'aldéhydes grasses. L'une d'elles, représentant les 0,3 % environ de l'essence a pu être caractérisée comme aldéhyde laurique. Elle a été comparée à l'aldéhyde synthétique préparée d'après la méthode de Bouveault et Blanc par réduction et saponification du laurinate d'éthyle. L'autre n'a été isolée qu'en trop faible quantité pour une purification complète ; elle paraît être l'aldéhyde décylique dont elle possède l'odeur spéciale d'oranges.

Santal. — Plusieurs auteurs signalent les falsifications de l'essence des capsules pharmaceutiques du commerce.

Peter (2) a retiré de certaines capsules des liquides ne contenant que 57 % de santalol, tandis qu'une essence de santal préparée avec de bons matériaux et non adultérée, contient au moins 90 % de cet alcool.

Runge (3) paraît avoir travaillé avec les capsules de la même origine que les précédentes ; il trouve 56,5 % de santalol dans l'essence extraite, de poids spécifique 0,959 à 15° C, insoluble dans 10 volumes d'alcool à 80 %.

Parry et Bennett (4) ont distillé sous pression réduite 4 échantillons d'essence de santal. Ils ont recueilli à part 10 fractions de volumes à peu près égaux dont ils ont pris les constantes physiques. Les poids spécifiques diminuent d'abord pour atteindre 0,964 vers le milieu de la distillation et remonter ensuite. La densité la plus élevée a été trouvée = 0,984. Les auteurs ont d'autre part déterminé les constantes de l'essence acétylée. Les valeurs extrêmes trouvées pour 6 échantillons ont été :

Poids spécifique à 15° C..	0,986	à	0,9885
$\alpha_{(D)}$	+ 22°32′	à	— 14°30′
Indice de réfraction à 20° C.	1,4894	à	1,4916

Succin. — L'essence d'ambre jaune doit posséder, d'après les chimistes de Schimmel qui l'ont étudiée sur 5 échantillons authentiques, les caractères suivants :

Poids spécifique à 15° C	0,9259	à	0,9295
$\alpha_{(D)}$	+ 22°32′	à	+ 26°
Indice de réfraction à 20°	1,50802	à	1,51083
Indice d'acidité	5,2	à	5,8
Indice d'éthérification	3,85	à	8 95

L'essence rectifiée de couleur jaune claire, est soluble dans 4 à 4,5 fois son volume d'alcool à 95 %.

Térébenthine, essence de pin maritime. Vèzes (5) distingue deux classes d'adultérants de

(1) *Bericht* d'avril **1904**.
(2) *Pharm. Ztg.*, **1903**, p. 573.
(3) *Ibid.*, **1904**, p. 671.
(4) *Chemist. and Drug*, LXIV (**1904**), 202.
(5) *Bulletin Soc. chim.*, XXXI (**1903**), p. 896.

l'essence de térébenthine : il dénomme normaux ceux qui peuvent éventuellement s'introduire dans l'essence en cours de fabrication, par exemple la colophane, l'huile de résine ; anormaux ceux dont la présence ne peut en aucun cas être accidentelle, telles les benzines de houille, de pétrole, huiles de schiste.

Dans les cas où l'essence ne contient que des agents du premier type, on arrive à les déceler et déterminer avec assez d'exactitude par un fractionnement. L'auteur opère ainsi : 250 centimètres cubes de l'essence sont fractionnés en 5 portions de 50 centimètres cubes par distillation ; on arrête l'opération après la quatrième fraction, le résidu de 50 centimètres cubes environ formant la cinquième portion. On mesure, à conditions de température égales, les indices de réfraction des portions 1, 3 et 5. Soient n_1, n_3, n_5 les indices obtenus. Posons :

$$n_3 - n_1 = \delta \qquad n_5 - n_3 = \Delta$$

L'expérience montre que δ est compris entre 0,0000 et 0,0010. Δ croît avec le pourcentage x de colophane et d'huile de résine contenus dans l'essence analysée et l'on a :

$$\Delta = 0{,}0032 + 0{,}0037\,x$$

L'indice d'acidité permet d'ailleurs de connaître la proportion de colophane (acide résinique) et par différence de conclure à la proportion d'huile de résine.

D'après l'auteur les caractéristiques à exiger d'une bonne essence commerciale sont : ne pas commencer à distiller avant 150° C ; la différence δ doit être comprise entre 0,0000 et 0,0010 ; la différence Δ doit être inférieure à 0,0125 chiffre qui correspond à 2,5 °/₀ d'adultérants normaux ; enfin l'indice d'acidité ne doit pas atteindre 1,0.

Herzfeld (1) considère aussi comme un moyen excellent de s'assurer de la pureté des essences de térébenthine la détermination de l'indice de réfraction des diverses fractions de la distillation.

Le même auteur a construit un petit appareil pour le dosage de l'essence minérale dans l'essence de térébenthine au moyen de l'acide nitrique, suivant le procédé de Burton. Il signale qu'au lieu d'acide nitrique, on peut faire usage d'acide sulfurique concentré qui absorbe l'essence à 1 ou 2 °/₀ près, laissant les naphtes minéraux comme résidu. 10 centimètres cubes de l'essence sont versés goutte à goutte dans 40 centimètres cubes d'acide à 66° Bé refroidi à l'eau. On agite, laisse reposer une douzaine d'heures et soutire la couche acide brune. On reprend par 3 ou 4 centimètres cubes d'acide neuf, agite et passe dans la jauge où le résidu non dissous dans l'acide se rassemble après quelques heures de repos.

Worstall (2) a étudié l'absortion de l'iode par l'essence de térébenthine et par les principaux agents de falsification. En ajoutant à 0,1 gr. d'essence, 40 centimètres cubes de solution d'iode de Hübl, laissant en contact pendant quelques heures et titrant l'excès d'iode, il a trouvé, comme indice moyen de 55 échantillons d'essence de térébenthine pure le chiffre 384. La théorie, pour addition de I^4 à $C^{10}H^{16}$ exige 373.

La fixation d'iode est achevée en 4 à 6 heures. En présence d'un grand excès de réactif, et avec un temps prolongé de contact, il y a nouvelle absorption d'iode ; mais en opérant dans des conditions identiques de temps et de température, les résultats restent toujours bien comparables.

L'indice d'iode pour l'huile de résine est de 97. Il est naturellement nul ou à peu près pour les benzines de pétrole. Une petite addition de ces produits se décèle par l'abaissement du chiffre d'iode, pour lequel l'auteur admet 370, comme limite inférieure, dans les conditions indiquées.

On sait que l'essence de térébenthine est un antidote précieux dans les cas d'empoisonnement par le phosphore. Elle peut rendre de bons services dans l'empoisonnement par le phénol, acide phénique ou préparations analogues. L'observation d'un cas de guérison, après une absorption de phénol et traitement par l'essence de térébenthine a été rapportée récemment par Allen (3).

Essence de térébenthine de Russie. — On sait que cette térébenthine est obtenue par la distillation sèche du bois et particulièrement des racines riches en résine de différents conifères, comme sous produit de la carbonisation en vase clos. Kremers (4) décrit deux essences de ce type provenant probablement de la Géorgie. Leur densité était respectivement de 0,856 et 0,860 et après rectification à la vapeur d'eau de 0,854. Pouvoir rotatoire = + 13°40′. La plus grande partie de ces essences distille entre 154 et 180°C. Le constituant principal semble être le pinène accompagné de dipentène.

A. Tschirch et G. Schmidt (5) ont examiné l'essence obtenue par distillation à la vapeur d'eau de la térébenthine du mélèze (manne de Briançon). C'est un liquide mobile $d = 0{,}872$, à odeur térébenthinée agréable, de goût aromatique, un peu brûlant, bouillant entre 154 et 164°C.

(1) D'après Schimmel. — *Berichte*, avril **1904**.
(2) *Ibid.*, octobre **1904**, p. 87.
(3) *Apotheker Ztg.*, XIX (**1904**), p. 447.
(4) *Pharm. Review.*, XXII (**1904**), 150.
(5) *Arch. der Pharm.*, CCXLI (**1903**), 570.

Tubéreuse. — A. Hesse [1] a préparé, par entraînement à la vapeur d'eau des portions volatiles de l'extrait par solvants volatils de la tubéreuse, une essence distillée, d'où il a pu isoler par fractionnements et oxydation du méthylanthranilate de méthyle (environ 1,13 %) et de l'éther benzoylbenzylique [2]. L'alcool benzylique existe aussi partiellement à l'état libre dans l'essence d'extrait de tubéreuse.

D'autre part, l'auteur a comparé à l'essence d'extrait le produit de l'épuisement de la pommade d'enfleurage également distillé à la vapeur. De 1770 kilogrammes de fleurs il a obtenu 1374 grammes d'essence de poids spécifique 1,012 à 15°C ; indice d'acidité 32,7 ; indice de saponification 256,3. Teneur en éther méthylanthranilique 5,1 %. A côté du benzoate de benzyle, l'auteur a pu caractériser le salicylate de méthyle, en très minime proportion.

En ajoutant à la quantité d'essence obtenue par enfleurage le produit de la distillation à la vapeur d'eau des fleurs épuisées, le total des produits volatils représente de 13 à 13 1/2 fois la quantité qu'on peut extraire directement, par solvants volatils de la fleur fraîche. Dans ce cas, comme pour le jasmin, les fleurs continuent à dégager abondamment du parfum que le procédé par enfleurage seul permet de capter. Ce procédé, introduit par Pivert dans l'industrie des parfums, reste encore le plus rationnel pour l'extraction de l'arome de certaines fleurs.

La distillation directe à la vapeur d'eau des fleurs fraîches de tubéreuse ne fournit qu'une faible quantité d'essence à odeur plutôt repoussante, dont l'étude n'a pas été poursuivie.

Thymol. — Ce phénol s'extrait industriellement des semences d'ajowan (carum ajowan Hook) plante cultivée dans les provinces du Sud de l'Inde, quelque peu en Perse et en Egypte.

Battandier signale [3] une nouvelle source de thymol dans l'essence de l'*origanum floribundum* (Munby) *origanum cinereum* (de Noë) plante sauvage des montagnes algériennes. Traitée par un alcali, l'essence abandonne à la lessive environ le quart de son volume. Le phénol déplacé se prend en masse au contact d'un cristal de thymol. Il semble contenir de plus une petite quantité de carvacrol.

Umbellularia californica (Nuttall). — Obtenue par distillation des feuilles d'un bel arbre (laurier de Californie) très répandu dans l'Orégon et la Californie. Power et Lees ont repris l'étude de cette essence [4], dont l'histoire avait été esquissée seulement par quelques auteurs, en particulier par Stillman [5]. Ce dernier avait considéré la fraction bouillant vers 215-216° comme un alcool l'umbellol, de formule $C^8H^{12}O$.

L'essence examinée par Power et Lees avait une densité de 0,9483 à 16°C. ; pouvoir rotatoire — 22°. Solubilité complète 1 1/2 p. d'alcool à 70 %.

Les alcalis en extraient des traces d'acide formique et d'acides gras plus élevés ainsi qu'environ 1,7 % d'eugénol.

Dans les divers fractionnements du produit neutre, on a reconnu :

Pinène gauche	environ 5 %
Cinéol	» 20 »
Ether eugénolméthylique	» 10 »
Safrol	traces

La fraction principale, environ 60 % est formée par une cétone à odeur piquante provoquant les larmes ; c'est sans doute le produit que Stillman n'avait obtenu qu'à l'état impur. Les auteurs la dénomment umbellone et lui assignent la formule $C^{10}H^{14}O$. Elle ne réagit pas avec le bisulfite, fixe deux atomes de brome et décolore immédiatement le permanganate. Les constantes sont :

Point d'ébullition	218° C. sous 752 millimètres
Poids spécifique à 15°	0,9614
$\alpha_{(D)}$	— 36°33′

La semicarbazone :

$$C^{10}H^{15}(Az.\ AzH.\ CO.\ AzH^2).\ CH^4.\ OAz^3$$

fond à 217°. Par hydrolyse avec un acide minéral étendu, elle laisse l'umbellone pure, bouillant à 216-220° sous 749 millimètres à odeur menthée, d'abord agréable, puis provoquant le larmoiement.

Par oxydation avec une solution à 3 % de permanganate, l'umbellone se métamorphose en une lactone $C^9H^{12}O^2$ bouillant à 217-221°.

Par réduction de son dérivé dibromé elle fournit divers composés dont les plus intéressants sont une cétone saturée :

(1) *Berichte d. d. chem. Ges.*, XXXVI (**1903**), 1459.
(2) Voir notre précédente revue *Monit. scient.*, **1903**, p. 879.
(3) *Journ. de pharm, et chim.*, **1902**, p. 536.
(4) *Journ. chem. soc.* LXXXV (**1904**), p. 629 et 639; elle paraîtra prochainement dans le *Monit. Scient.*
(5) *Berichte d. d. chem. Ges.*, XIII (**1880**), p. 630.

$C^{10}H^{16}O$ bouillant à 214-217° et un alcool également saturé, le tétrahydro-umbellol bouillant vers 207-208°, de poids spécifique 0,9071 à 15°C., à odeur camphrée.

Civette. — A. Hebert [1] décrit les caractères de plusieurs échantillons de civette authentique d'Abyssinie. Le point de fusion (?) varie de 36 à 37°. La civette n'est entièrement soluble dans aucun véhicule ; mais la plus grande partie du produit se dissout facilement à froid dans l'éther, le benzène, le chloroforme et tous autres solvants des corps gras ; elle est moins soluble dans l'alcool, l'acétone, insoluble dans l'eau. Le résidu insoluble qui a varié de 3,6 à 5,3 °/₀ est formé de débris de poils, de poussière, etc. Les cendres 0,8 à 1,2 °/₀ contiennent des sulfates, carbonates, phosphates de calcium, magnésium, aluminium, fer et potassium.

L'odeur spéciale de la civette est due, en première ligne, au scatol que l'auteur a isolé par distillation à la vapeur d'eau. Il est associé à un composé d'odeur musquée assez fine. Par saponification la civette fournit de 51 à 70 °/₀ d'acides gras, point de fusion moyen 39°C.

La civette est fréquemment falsifiée, d'après Parry [2], par addition de vaseline ou de marmelades végétales comme la pulpe de bananes. La vaseline se reconnaît d'après Dodge, en traitant la civette d'abord par l'acétone et reprenant le résidu par l'éther de pétrole. Celui-ci dissout la vaseline en prenant la fluorescence bleue caractéristique. Le microscope donne des indications sur les additions de pulpes végétales.

D'après Parry [3] on retrouve celles-ci, après extraction de la civette par l'éther de pétrole, sous la forme d'une gelée transparente, soluble dans l'eau qui, après inversion par l'acide chlorhydrique dilué chaud, réduit fortement la liqueur de Fehling. On peut doser approximativement cette gelée en la pesant, tenant compte de son pouvoir réducteur, et déduisant de plus les débris de poils, etc. Le même auteur signale encore la falsification par l'huile de coco.

Sur les propriétés physiologiques et la pharmacothérapie des huiles essentielles.

Le Dr R. Kobert, directeur de l'Institut de pharmacologie et de chimie physiologique de Rostock a publié, sous ce titre, une étude contenant quelques faits nouveaux [4] que nous résumons.

Les drogues et préparations galéniques à base d'huiles essentielles jouissaient, il y a une trentaine d'années, d'une réputation et d'une vogue qu'elles ont perdu depuis. Avec nombre d'autres médicaments composés qui avaient joué un grand rôle dans la pharmacopée de nos prédécesseurs, les médecins modernes les ont rangées avec dédain dans la classe des recettes empiriques auxquelles il convenait de substituer des produits mieux définis, plus scientifiques : alcaloïdes, glucosides, antiseptiques et fébrifuges artificiels, etc.

Malgré le discrédit où elles étaient tombées, aux yeux du corps médical, les essences continuaient à remplir, dans la pratique un rôle utile, dont l'importance n'a fait que croître en ces dernières années. La chimie avait, dans l'entretemps, résolu le problème de séparer les divers constituants des essences et d'étudier leurs propriétés. On ne peut plus, aujourd'hui, considérer une huile essentielle comme un médicament composé, à dosage incertain et variable, puisqu'on possède les moyens de doser les éléments qui la constituent et que l'on peut étudier l'action physiologique de chacun de ces principes isolés.

L'auteur range les huiles essentielles au point de vue de leur action physiologique sous les titres suivants :

1° Parfums proprement dits, destinés à flatter l'odorat; 2° groupe des arômes agréables au goût ; 3° stomachiques, digestifs et carminatifs ; 4° groupe des emménagogues et abortifs ; 5° diurétiques ; 6° diaphorétiques ; 7° antisudorifiques ; 8° antiseptiques ; 9° leucotactiques ou antiseptiques indirects ; 10° antiparasitaires, anthelmintiques ; 11° antidotes ; 12° topiques, rubéfiants, etc., 13° excitants ; 14° sédatifs et narcotiques ; 15° expectorants.

1° *Parfums.* — De beaucoup les plus importants. Les médecins auront beau prêcher *mulieres bene olent si nihil olent* et affirmer que le renouvellement d'air frais est le meilleur moyen de corriger l'odeur de la chambre du malade, ils lutteront en vain contre la coquetterie, la tradition et la mode. Il n'en reste pas moins de leur devoir de signaler les inconvénients de l'abus des parfums pour les gens bien portants et de persuader aux malades dont l haleine est fétide que leur cas n'est pas du ressort du parfumeur, mais de la compétence du dentiste ou du spécialiste des affections pulmonaires et des voies respiratoires.

Il est remarquable que l'on ne connaisse pas encore la composition d'un grand nombre de parfums d'origine animale, musc, civette, castoreum, ambre, qui jouent depuis des siècles un grand rôle dans l'art du parfumeur. Les musc artificiels, dérivés trinitrés du butyltoluène ou du butylxylène n'ont, comme l'on sait, aucune analogie de composition, ni d'action physiologique

(1) *Bulletin Soc., chim.* XXVII (**1902**), p. 997).
(2) *Chem. and Drugg* LXI (**1902**), p. 901, d'après Schimmel. — *Bericht*, avril **1903**,
(3) *Ibid.* LXV (**1904**), 168.
(4) *In extenso* dans Schimmel's. — *Bericht* d'octobre **1903**.

avec le musc naturel. On ne sait pas grand'chose non plus des essences à odeur musquée du règne végétal, de l'ambrette (*abelmoschus moschatus*) de la racine de sumbul (*euryangium sumbul*) bien que cette dernière soit employée officinellement en Russie.

L'expérience séculaire enseigne que la grande majorité des parfums sont sans influence fâcheuse pour l'individu lorsqu'ils sont convenablement dilués. Trop concentrés, au contraire, ils peuvent provoquer des malaises, étourdissements allant jusqu'à la perte de connaissance, céphalées violentes, etc., surtout chez les nerveux et les sensitifs.

Les annales médicales ont enregistré de nombreux cas d'états pathologiques créés ou entretenus par l'abus des parfums.

2° *Groupe des arômes agréables au goût.* Impossible de tracer une démarcation nette entre ces essences et les précédentes, bien que, sans conteste, l'eau de Cologne flatte plus agréablement l'odorat tandis que les essences de céleri, de clou de girofle, de cumin, etc., ont plus d'agrément pour le palais.

Pour masquer le goût de médicaments désagréables, on use fréquemment de la menthe. Cette essence provient de localités fort diverses où l'on ne cultive ni la même variété, ni souvent la même plante ; elle a des qualités et des propriétés très variables suivant son origine et quelquefois irrite assez vivement les muqueuses buccales.

Parmi les médicaments internes, dont on a beaucoup cherché à cacher le goût, il faut citer en toute première ligne l'huile de foie de morue. Ici ce n'est pas la menthe mais l'essence de café torréfié qui paraît réussir le mieux.

Pour *désodoriser* l'éther anesthésique, F. Fischer a proposé l'essence de mélèze à raison de 1 goutte pour 10 centimètres cubes d'éther. L'auteur lui préfère, à la même dose, le limonène de l'essence de citron.

3° *Stomachiques, digestifs, carminatifs.* — Pas plus qu'entre les essences agréables à l'odorat et celles qui plaisent au goût, on ne peut établir entre ces dernières et les stomachiques une distinction précise. Faut-il considérer comme un simple aromate les essences de l'écorce d'orange, ou les ranger parmi les stomachiques? Ces derniers sont le plus souvent associés aux amers dans les nombreuses préparations destinées à stimuler l'appétit, à faciliter la digestion en augmentant les sécrétions des glandes de l'appareil digestif. Ce ne sont pas les malades seuls qui recourent à ces préparations. Innombrables sont les gens, d'ailleurs bien portants, qui, par habitude ou par goût boivent des apéritifs, des liqueurs ou des eaux-de-vie à base d'absinthe, d'écorce d'oranges, de gingembre, genièvre, roseau aromatique, girofles, canelle, écorce d'angusture, anis, fenouil, cumin, coriandre, aneth, angélique, etc., etc.

On connaît les campagnes menées par quelques savants contre ces produits. Toutes ces essences, disent-ils, sont des poisons. Cela peut être vrai pour un grand nombre d'entre elles employées à dose massive et non très diluée comme c'est le cas général. La démonstration que quelques auteurs ont prétendu donner de la nocivité des essences employées par le fabricant de liqueurs a manqué quelquefois de rigueur scientifique. C'est ainsi que Boudrau a pensé conclure du nombre de centimètres cubes de solution permanganique nécessaire pour oxyder un même volume de diverses essences, à la dose maxima qu'en pourrait supporter l'homme adulte ; essence de romarin 56,7 cc. de fenouil, 33,3 cc. de menthe, 28,3 cc., etc., et, au bout de l'échelle cumin, 9,5 cc. absinthe, 5,3 cc. anis étoilé, 4,9 cc. clou de girofle, 3,3 cc. essence de canelle, 3,3 cc. de roseau aromatique, 2,6 cc. Ces dernières seraient les plus dangereuses. Cependant Hildebrand (1) a publié l'observation d'un sujet qui, pour se suicider, avait absorbé environ 150 grammes d'essence de cumin, soit dix fois la dose létale indiquée par Boudrau. Le patient n'en mourut pas et les suites de cette tentative furent des plus anodines. Il y a bien des années que l'auteur expérimente l'essence d'absinthe sur les animaux, sans trouver dans ses observations la preuve cherchée des effets fâcheux que beaucoup de savants attribuent à cette essence. Il avoue cependant, qu'ayant suivi depuis cette époque, il y a plus de vingt ans, les travaux publiés sur la question, il s'est rangé décidément du côté de ceux qui voient dans l'absinthe et l'absinthisme un danger social. Aux Etats-Unis on débite couramment pendant l'été, dans les bars et dans les pharmacies, au coin des rues, des boissons glacées, apéritives et désaltérantes, à base de safrol. Il est à souhaiter que cette mode américaine ne s'implante pas chez nous. Le safrol, même très dilué est un excitant des reins dont on peut faire un bon usage en médecine, mais dont il peut être dangereux d'abuser sous forme de boisson d'agrément, absorbée en quantités quelconques.

4° *Groupe des emménagogues et abortifs.* — L'expérience populaire a, depuis des siècles, reconnu que certains aromates agissent sur d'autres organes que l'appareil digestif et ses annexes. C'est ainsi que, dans tous pays, on emploie des plantes à essences pour amener les règles et provoquer l'avortement. En Europe ce sont la sabine, le pouliot, la rue, l'arnica, l'absinthe.

L'expérience sur des animaux a montré que la plupart de ces huiles essentielles agissent sur le foie en déterminant une sorte de dégénérescence graisseuse analogue à celle des empoisonne-

(1) *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, XXXVI, (**1902**) 441 et 452.

ments par le phosphore. Cela a été vérifié pour le sabinol, principe actif de l'essence de sommités de sabine par Hildebrand [1], pour la pouléone de l'essence de menthe pouliot par divers auteurs. Cette dernière essence a causé en Angleterre plusieurs empoisonnements graves, dont quelques-uns mortels. Il faut remarquer que sous le nom d'essence de pouliot on trouve dans le commerce des produits d'origine très différente : l'essence de pouliot d'Espagne provient de la menthe pouliot, *mentha pulegium*, l'américaine de l'*hedeoma pulegioides*, la russe du *pulegium micranthum*, celle des Canaries du *bystropogon origanifolius*. Quelle que soit la provenance, c'est à la pouléone qui y est contenue à dose variable que cette essence doit ses propriétés abortives.

L'essence de rue est composée pour les neuf dixièmes de méthylnonylcétone. Celle-ci a été reconnue par H. Paschkis et Fr. Obermayer [2] comme un réducteur énergique de la pression du sang en même temps qu'un irritant local des muqueuses. Ces deux propriétés expliqueraient ses effets physiologiques.

Les fleurs d'arnica ont été employées en Allemagne depuis des centaines d'années, comme le prouvent d'antiques manuscrits, aux mêmes fins que la rue en France, la menthe pouliot en Angleterre. On ne sait pas grand chose sur la composition de leur huile essentielle. Une infusion de 20 grammes de feuilles suffit, d'après une observation récente, pour rendre gravement malade une jeune fille en provoquant des vomissements de sang et une violente irritation des voies digestives.

Rappelons que l'apiol des semences de persil, administré à la dose de 2 décigrammes en solution dans une huile grasse, est fort en vogue dans ce moment comme emménagogue.

5° *Diurétiques.* — Alex. Raphael a publié une étude résumant les observations recueillies pendant plusieurs années à l'institut de Rostock sur les propriétés diurétiques de certaines essences. L'essence de genièvre, soit entière, soit déterpénée (0,4 gr.) est un diurétique actif ; de même l'hydrate de terpine à la dose de 1 gramme. L'essence de térébenthine n'a point d'action sensible. Les essences de feuille de jaborandi, de semences de persil, de racine d'angélique et de livèche (*oleum radicis levistici*) sont à la même dose de 0,4 gr. à peu près également actives. Il va sans dire que ces diurétiques ne peuvent être administrés sans distinction à tous les malades ; ils agissent, non comme la digitale sur le cœur et le système vasculaire, mais bien sur le rein, dont ils irritent le parenchyme à la façon du calomel. L'expérience a montré que les reins réagissent en fournissant une sécrétion plus abondante lorsqu'on associe plusieurs diurétiques que lorsqu'on emploie l'un d'eux isolément même à plus forte dose. C'est ainsi que l'auteur a été amené à réunir les principes actifs des diurétiques classiques, ceux de la tisane de bois des anciens syphilliographes (bois de sassafras et bois de gayac, etc.), avec quelques-unes des essences récemment étudiées. Un mélange à parties égales des essences de genièvre, de livèche, de racine d'angélique, de feuilles de jaborandi, d'apiol, de safrol, de bois de gayac, de terpinéol et de bornéol, capsulé à la dose de 0,1 gr. par perle, fournit un diurétique d'action très sûre et très efficace.

Rappelons d'ailleurs que les antiblénorrhagiques, essence de copahu, de cubèbes, de feuilles de matico, de santal, de cèdre de l'Atlas, etc., jouissent également de propriétés diurétiques en même temps qu'elles sont bactéricides.

6° *Diaphorétiques.* — Dans toute l'Europe on emploie, depuis des siècles, les tisanes de fleurs de sureau ou de tilleul comme agents pour provoquer la transpiration. Beaucoup d'auteurs pensent que c'est surtout à l'eau chaude ainsi absorbée qu'il faut rapporter l'effet obtenu. Dans tous les cas, il est peu probable qu'il soit causé par les huiles volatiles qui n'existent qu'en dose homœopathique dans ces fleurs, 0,38 gr. par kilogramme de fleur sèche de tilleul, encore moins dans la fleur de sureau. En Russie, le peuple fait usage comme sudorifique d'une tisane plus agréable et peut-être plus active que les précédentes ; elle s'obtient en faisant infuser dans l'eau bouillante des framboises séchées.

7° *Anti-sudorifiques.* — Beaucoup de médecins ordonnent encore contre les sueurs profuses de la tuberculose pulmonaire la tisane de sauge froide. Il n'a été publié aucune expérience sur l'action de cette préparation. Comme on sait aujourd'hui que l'essence de sauge contient de la thuyone (absinthone) et du bornéol, on peut admettre qu'elle relève la pression du sang, tonifie les vaisseaux et facilite ainsi l'acte respiratoire. L'explication est d'autant plus vraisemblable que la thuyone et le bornéol, comme la picrotoxine à faible dose et l'acide camphorique, d'ailleurs employés pour le même objet, sont des excitateurs des centres nerveux de la moelle, qui facilitent la respiration et activent la circulation. C'est par là qu'indirectement ils réduisent la sueur des malades chez qui les fonctions sont ralenties, alors qu'ils agissent plutôt en sens contraire sur les sujets bien portants.

8° *Antiseptiques.* — Les applications de l'essence de térébenthine dite ozonée, et du myrtol, comme désinfectants chez les malades atteints de bronchite putride ou de gangrène pulmonaire

---

(1) *Arch. f. exp. Path. und Pharm.*, XLV, (**1901**), p. 110.
(2) Académie des sciences de Vienne, mai **1902**.

sont connues depuis longtemps. Au lieu de l'essence de térébenthine, souvent mal supportée, l'auteur emploie depuis longtemps avec succès le limonène.

Comme stérilisant pour la bouche et la gorge, on peut recommander le salicylate de méthyle, l'essence de Wintergreen ou de *betula lenta*, qui se prépare aussi synthétiquement en grandes quantités. Ce composé s'administre avec succès à la dose de plusieurs grammes contre le rhumatisme articulaire aigu.

Les essais poursuivis par plusieurs auteurs sur le pipéronal (héliotropine) ont mis en lumière les propriétés antiseptiques et antipyrétiques de ce composé d'odeur très agréable et d'ailleurs inoffensif, même à hautes doses. Après avoir joui d'une grande vogue comme parfum, il n'y aurait rien de surprenant à voir le pipéronal revenir à la mode, comme médicament !

Le menthol et le thymol sont employés pour les préparations dentifrices et comme antiseptiques de l'intestin. Nombre d'autres essences, on peut dire même la plupart d'entre elles, jouissent de propriétés antiseptiques plus ou moins marquées.

On peut ranger dans un groupe spécial celles qui augmentent la quantité des leucocytes, luttant ainsi indirectement contre l'envahissement des microbes. Les mieux étudiés à ce point de vue sont l'essence de térébenthine, la teinture de thuya et l'essence de baume du Pérou,

9° *Antiparasitaires externes.* — Contre la teigne, on a remplacé le baume du Pérou et le styrax devenus de plus en plus rares par le benzoate de benzyle, l'un des constituants actifs de ces baumes-résines.

On sait peu de choses sur les essences des divers insecticides, de la poudre de pyrèthre ou de quelques espèces de chrysanthèmes employés en Europe, ni des poudres de *Blumea densiflora* (de C.) *lacera*, ou *balsamifera* dont on fait usage aux Indes et en Chine. Dans l'essence de *Blumea balsamifera* on a reconnu le bornéol comme constituant quantitatif principal.

Contre les pous de tête et du corps, les paysans de l'Europe centrale emploient depuis un temps immémorial les semences de persil et d'anis. Leur efficacité est due uniquement aux essences qu'elles contiennent et plus particulièrement à l'apiol et à l'anéthol.

L'essence de girofles paraît être particulièrement désagréable aux mouches, moustiques et autres insectes volants qu'on peut ainsi éloigner des chambres de malades, terrasses ou balcons. Toutefois quelques personnes se fatiguent à la longue de cette odeur.

Les vêtements et collections peuvent être efficacement protégés par le camphre, les essences de camphre, les essences de cajeput, d'amandes amères.

10° *Anthelmintiques.* — Contre les oxyures, les infusions en lavement de gousses d'ail, d'oignons, de ciboulette, d'assa fœtida, sont employées avec succès. Il n'y a pas lieu d'essayer de leur substituer les solutions des essences correspondantes.

Pour les lombrics, la santonine est aujourd'hui le remède le plus employé. Il résulte cependant de plusieurs observations qu'elle n'est pas le seul principe actif du semen contra. C'est ainsi que Frœhner (1) a constaté que pour expulser les vers intestinaux du cheval ou du gros bétail, il faut des doses de 10 à 25 grammes de santonine qui correspondraient, à la teneur moyenne de 2 °/₀, à 500 et 1 250 grammes de semen contra. Or, dans la pratique on obtient l'effet cherché avec des doses cinq fois moindres, de 100 à 250 grammes de semences. D'autre part, Battandier (2) et Grimal ont fait connaître une variété d'armoise — *artemisia herba alba* (*Asso*) qui ne contient pas de santonine, mais assez riche (0,3 °/₀) en huile essentielle (3) contenant du cinéol, dont l'effet vermifuge est bien marqué. Il en est de même de l'essence ou de l'extrait de Tanaisie, riches en thuyone.

Il semble qu'il y aurait avantage à adjoindre une de ces essences, ou le cinéol, qu'on trouve à l'état pur dans le commerce, aux préparations de santonine qui ne se sont pas toujours montrées inoffensives.

Les gâteaux vermifuges de Spinola, très réputés parmi les agriculteurs sont composés de Tanaisie et de roseau aromatique à parties égales. Nous n'avons pas encore d'observations directes sur l'effet vermifuge du roseau aromatique.

Aux Etats-Unis et au Brésil c est le thé des Jésuites (*chenopodium ambrosioides* L. avec *ch. anthelminticum* et *ch. suffroticosum* L) qui fournissait l'anthelmintique populaire. La pharmacopée des Etats-Unis prescrit aujourd'hui l'huile essentielle des semences de ces plantes. Il n'a été publié encore aucune étude sur les constituants de ces essences.

L'expérimentation physiologique paraît avoir démontré, et la pratique médicale justifié dans le cas des vermifuges, comme pour les diurétiques, les avantages d'une association de principes sur la drogue ou le principe simple, même très actif. Beaucoup d'anciennes préparations composées de multiples ingrédients n'étaient pas aussi ridicules qu'il a été de mode de le proclamer

---

(1) Art. vétérinaire. Stuggart, **1903**.
(2) *Journ. de pharm. et de chim.*, XXIII (**1891**). 380.
(3) *Monit. scient.*, **1905**, p 9.

il y a quelques dizaines d'années. La littérature des remèdes contre le ténia, le bothriocéphalus et l'anchylostome est particulièrement instructive à cet égard.

L'extrait de *Rhizoma filicis maris* contient un acide auquel sont dues en grande partie ses propriétés vermifuges ; toutefois cet acide, administré isolément, même à la dose de plusieurs grammes est sans efficacité. Ce n'est qu'à l'état de dissolution dans une huile grasse, associé à une huile essentielle, c'est-à-dire sous la forme où il se trouve dans l'extrait, que l'acide *filicique* développe ses vertus anthelmintiques.

Bœhm a montré que l'essence de tanaisie est riche en butanone. Bien qu'active, celle-ci, n'agit sûrement que si on l'associe, en solution dans une huile, avec une autre huile essentielle, térébenthine ou thymol.

11° *Groupe des antidotes.* — Les injections de camphre rendent d'excellents services contre les empoisonnements par des narcotiques, morphine, chloral, etc. L'emploi de la térébenthine contre l'empoisonnement phosphoré est connu depuis longtemps, mais les auteurs ne s'accordent pas encore sur le mode d'action de cet antidote.

12° *Topiques, rubéfiants, vésicants.* — Pour ramener la circulation dans les membres engourdis, la médecine traditionnelle fait usage de bains de moutarde ; on emploie avec un égal succès les frictions d'eau-de-vie de genièvre. Un effet analogue s'obtient chez les enfants scrofuleux ou rachitiques au moyen des bains additionnés d'eau-de-vie de roseau aromatique, d'alcoolat d'essence de moutarde, d'eau-de-vie camphrée, d'eau de Cologne. On connaît d'ailleurs une foule de préparations rubéfiantes employées contre le rhumatisme musculaire ou articulaire chronique, contre la pleurésie sèche, la péricardite, etc., à base d'essences de térébenthine, romarin, camphre, etc. Ces préparations sont plus maniables et aussi efficaces que la teinture d'arnica, encore prescrite, bien que plusieurs auteurs aient signalé ses inconvénients. Contre les brûlures il est avantageux d'additionner l'onguent oléo-calcaire classique d'une dose convenable d'essence de menthe qui contribue à diminuer la douleur.

13° *Groupe des excitants.* — Le camphre et le bornéol agissent tous deux, en injections sous-cutanées, comme excitants du système nerveux central et du cœur. L'acétate de bornéol offre des propriétés analogues, mais non le menthol qui, après une courte période d'excitation produit au contraire un effet déprimant.

14° *Sédatifs et narcotiques.* — Les pommades ou liniments à base d'essence de menthe sont des sédatifs locaux intéressants. — Les préparations de valériane jouissent de propriétés calmantes reconnues. L'essence de thym et surtout l'essence de cyprès sont efficaces contre les accès de coqueluche. L'essence de racine d'armoise a été préconisée contre l'éclampsie infantile. Dans les cas d'asthme suffocant, l'oxycamphre $C^{10}H^{16}O^2$ peut rendre d'excellents services

L'auteur a signalé dès 1877, que l'inhalation des vapeurs de térébenthine détermine l'anesthésie profonde. De là l'idée d'employer comme narcotique chirurgical un mélange de chloroforme et d'essence de térébenthine. Zahradnicky rapporte avoir chloroformé au moyen de ce mélange 421 malades sans avoir observé une seule fois le moindre symptôme alarmant. Il serait assez indiqué de reprendre ces essais en remplaçant l'essence de térébenthine par son isomère le limonène qu'on trouve dans le commerce à l'état pur et dont l'odeur est plus douce et plus agréable.

15° *Expectorants.* — Pour faciliter l'expectoration aux pulmoniques, catharreux, emphysémateux, asthmatiques et autres malades des voies respiratoires, on emploie avec succès l'anéthol associé à l'alcali volatil (*liquor ammonii anisatum*). Des préparations de ce genre sont fort appréciées en Russie, Suède et Norvège, Danemark.

Dans les sanatoriums où l'on traite des tuberculeux, on injecte dans les salles où se rassemblent les malades, durant les journées pluvieuses et froides, des pulvérisations d'eau contenant en dissolution de petites doses d'essences de pins, sapins, mélèzes, de myrtol, limonène ou autres essences analogues.

On voit que les huiles essentielles fournissent déjà d'intéressantes applications médicales. Beaucoup de leurs constituants n'ont pas encore été suffisamment étudiés au point de vue de leur action physiologique *per os*. Cependant, l'ensemble de ceux connus aujourd'hui, peut se ranger en deux groupes principaux suivant leur action sur le système nerveux central : les narcotiques et les excitants. Aux premiers se rattachent les hydrocarbures, pinène, limonène, et les éthers d'alcools primaires. Les constituants cétoniques comme la thuyone, la tanacétone, etc., sont excitants et agissent comme tels particulièrement sur les reins.

Le reproche qu'on pouvait avec quelque raison adresser aux huiles essentielles d'être des préparations composées, à dosage incertain, doit être écarté depuis que l'on sait isoler les constituants à l'état pur et obtenir par leur mélange des produits constants et d'action toujours égale. Même sans aller jusqu'à la séparation complète des constituants, l'industrie fournit aujourd'hui des essences déterpénées, dont les composés actifs peuvent être dosés avec assez de précision pour qu'on puisse en attendre des effets aussi réguliers que ceux qu'on obtient d'une foule d'autres préparations pharmaceutiques, par exemple des extraits de plantes médicinales.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DÉPOTS ÉLECTROLYTIQUES DE NICKEL

Par **M. Grésy**,

Lorsqu'on étudie l'industrie du nickelage, on est tout d'abord surpris des hésitations du début et de la complexité des premières formules proposées, étant donnée l'apparente similitude qui existe entre cette opération et celle du cuivrage en bains de sulfate de cuivre ; mais un examen plus attentif de la question fait bientôt ressortir une première différence.

En effet, alors que la présence dans ce dernier bain d'une proportion assez forte d'acide sulfurique libre (5 à 10 $^0/_0$, par exemple) est sans influence sensible sur la quantité de métal déposée par ampère-heure ; la moindre trace de cet acide libre dans le bain de nickel, détruit le rapport théorique existant, d'après la loi de Faraday, entre ces deux facteurs. Pour une densité de courant donnée et invariable, tout se passe comme si l'équivalent électrochimique décroissait à mesure que l'acidité libre augmente, en tendant rapidement vers zéro.

Cette constatation faite, l'idée d'utiliser pour le nickelage des solutions neutres de sulfate de nickel pur ou ammoniacal avec anode soluble en nickel, se présentait d'elle-même ; mais une seconde différence apparaît alors, car si dans ces conditions l'électrolyse du sulfate de cuivre est normale et tranquille, celle des sulfates de nickel, au contraire, est accompagnée d'un abondant dégagement gazeux à l'anode (indice d'une attaque incomplète de celle-ci) bientôt suivi de productions croissantes d'hydrogène à la cathode et le nickel déposé se détache en se roulant sur lui-même comme un copeau de bois, tandis que l'électrolyte devient de plus en plus acide.

Cet inconvénient peut être corrigé, il est vrai, en pratique, par neutralisation de l'acide au fur et à mesure de sa mise en liberté, soit au moyen d'hydrate ou de carbonate de nickel fraîchement précipités, soit encore par addition d'ammoniaque, pratique plus commode que la première, mais ayant le grave inconvénient d'appauvrir le bain [1], et il faut bien convenir que cet assujetissement est incompatible avec une bonne marche industrielle. Cependant, on fut très heureux de pouvoir travailler ainsi, jusqu'au jour où, par hasard sans doute, un opérateur, dont le nom n'est pas parvenu jusqu'à nous, las de cuisiner un bain récalcitrant par les méthodes ordinaires, eut l'idée d'y introduire du sel marin ; aussitôt les dégagements gazeux aux électrodes et l'acidité allèrent en décroissant jusqu'à devenir nuls, le courant passa plus facilement par suite de la réduction de la force contre électromotrice de polarisation, due aux dégagements gazeux, la quantité de métal déposée redevint conforme à la loi de Faraday et comme le dépôt pénétrait plus profondément qu'auparavant dans les creux des pièces, les ouvriers interprétèrent simplement ce résultat en disant que le bain était devenu plus conducteur. Ces mots ne suffisant pas à expliquer l'ensemble des phénomènes observés, j'entrepris une étude dont voici le résumé :

Dès l'introduction de chlorure de sodium ou d'un chlorure alcalin quelconque, voir même de chlorure de nickel, l'insuffisance d'attaque de l'anode fait place à une surdissolution de cette dernière, qui perd plus en poids que la cathode ne gagne, bien que cette dernière reçoive un dépôt conforme à la loi de Faraday, et l'on constate une réaction basique de l'électrolyte au moyen du papier de tournesol, il s'y produit alors un trouble qui va en s'accentuant et il se dépose à la longue une boue jaune verdâtre qui a tous les caractères d'un oxyde de nickel sans doute hydraté. Enfin, quoi qu'il en soit, malgré cette altération de l'électrolyte, le dépôt se produit assez longtemps d'une façon satisfaisante, ce qui constitue, en somme, une grosse amélioration pour la bonne marche industrielle du bain de nickelage.

Il arrive bien un moment où la nuance du dépôt s'assombrit, puis il y a manque d'adhérence et le métal se détache en petites écailles, il suffit alors de réaciduler légèrement le bain [2] pour que les choses rentrent dans l'ordre normal.

Ici se termine cette petite étude qui, en donnant aux praticiens une explication simple d'une partie intéressante des processus chimiques, dont le bain de nickelage est le siège, atténuera, je l'espère, leur tendance générale aux corrections empiriques.

---

(1) On sait, en effet, que le sulfate de nickel ammoniacal, formé dans ces conditions aux dépens du sulfate de nickel simple contenu dans le bain, est presque insoluble dans une solution concentrée de sulfate d'ammoniaque, ce qui arrive, en somme, à la limite lorsqu'on fait usage de ce système de correction, et tout le nickel du bain se trouve ainsi presque entièrement éliminé, ne laissant qu'une solution de sulfate d'ammoniaque inactive.

(2) Il faut éviter l'emploi d'acides organiques, qui ne donnent qu'une réacidulation passagère, étant décomposés ainsi que leurs sels par le passage du courant. L'acide sulfurique donne satisfaction.

Beaucoup de nickeleurs emploient l'acide borique qui a la propriété d'accentuer la blancheur du dépôt, mais il ne faut pas dépasser la dose de 10 grammes par litre, sous peine de pousser au levage du dépôt. En outre, il ne dispense pas de l'emploi de l'acide sulfurique.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

La théorie de Raschig sur le procédé des Chambres de plomb.

Par **M. E. Divers.**

(*Journal of the Society of chemical Industry*, **1904**, p. 1178.)

Voici probablement les dernières années brillantes d'un des procédés importants et célèbres de la fabrication des produits chimiques, à savoir la transformation de l'anhydride sulfureux en acide sulfurique au moyen d'un peu de nitre. Pourtant un fabricant distingué de produits chimiques, chercheur heureux, H. F. Raschig, de Ludwigshaven-sur-le-Rhin, vient de faire renaître et d'appuyer, dans un article de la *Zeitschrift für angewandte Chemie* (1), une théorie qui, bien que connue depuis dix-sept ans, peut être considérée comme nouvelle relativement à l'ancienneté du procédé. Voici cette théorie qu'on discute à l'heure actuelle.

Ce qu'il importe d'expliquer dans le procédé des chambres de plomb, c'est la rapidité d'oxydation de l'anhydride SO^2 par l'air, en présence d'une très petite quantité d'acide nitrique réduit

$$2\,SO^2 + O^2 + 2\,H^2O = 2\,SO^4H^2$$

oxydation qui autrement n'aurait pour ainsi dire pas lieu. Les deux équations

$$Az^2O^4 + 2\,SO^2 + 2\,H^2O = 2\,AzO + 2\,SO^4H^2$$

et

$$2\,AzO + O^2 = 2\,Az^2O^4$$

expliquent bien ce qui se produit, mais ne disent pas comment cela se produit. D'après ces équations, il semble que l'oxyde azotique et l'oxygène s'unissent pour donner du peroxyde d'azote. Mais comme on ne peut affirmer en lisant la première équation, que le peroxyde d'azote se décompose en oxygène et oxyde azotique avec la même facilité, ces équations ne suffisent pas à expliquer le pourquoi de la réaction. On peut faire la même critique aux équations de Lunge

$$2\,SO^2 + AzO + AzO^2 + O^2 + H^2O = 2\,SO^2,\ OH,\ OAzO$$

et

$$2\,SO^2OAzO,\ OH + H^2O = AzO + AzO^2 + 2\,SO^2(OH)^2$$

Il y a bien un commencement d'explication par l'admission d'une combinaison entre l'anhydride sulfureux et un des oxydes d'azote. Mais néanmoins, on ne voit pas bien avec les équations de Lunge de quelle façon l'oxygène de l'atmosphère se fixe sur l'anhydride sulfureux. Quand en présence de l'air on fait arriver de l'anhydride sulfureux et de l'oxyde azoteux ou azotique dans l'eau, il se forme des composés qui, bien qu'instables, sont inoxydables par l'air. Jusque là par conséquent l'oxydation de l'anhydride sulfureux en acide sulfurique demeure inexpliquée. Suivant la théorie de Raschig l'anhydride sulfureux n'est pas oxydé par l'air ; il y a seulement condensation ou union de l'anhydride et de l'acide azoteux. Le composé s'hydrolyse et produit l'acide sulfurique. Et alors seulement intervient l'oxydation de l'air qui oxyde l'acide azoteux réduit.

La théorie de Raschig pour le procédé des chambres de plomb est en effet la suivante : L'acide azoteux et l'anhydride sulfureux en présence de vapeur d'eau se combinent pour donner l'acide nitrosulfonique SO^3HAzO. Celui-ci réagit sur une seconde molécule d'acide azoteux pour donner de l'acide sulfurique et de l'oxyde azotique au contact de l'air et de l'eau régénère l'acide azoteux d'où on était parti. Voici les équations :

(1) $$2\,AzO^2H + 2\,SO^2 = 2\,SO^2,\ AzO,\ OH$$

(2) $$2\,AzO^2H + 2\,SO^2,\ AzO,\ OH = 4\,AzO + 2\,SO^2(OH)^2$$

(3) $$4\,AzO + O^2 + 2\,H^2O = 4\,AzO^2H$$

Ici nous est donnée la première théorie de la manière dont l'anhydride sulfureux se transforme en acide sulfurique dans le procédé au nitre. On peut dire que cette théorie exprime les faits du procédé, et n'est pas seulement une explication hypothétique.

Le procédé des chambres de plomb a pendant longtemps servi en chimie comme type de réaction à action catalytique. Maintenant dans une véritable action catalytique. il y a entre les corps réagissants, dans l'espèce l'anhydride sulfureux, l'oxygène, l'eau, — et les substances produites, — dans ce cas l'acide sulfurique — deux autres substances dont l'existence se coupe pour ainsi dire à un point critique. A ce point l'un de ces deux corps fait face aux substances réagissantes et également à ce point l'autre corps fait face aux substances produites. Pendant l'action catalytique l'existence simultanée de ces deux corps persiste pendant un temps infiniment petit. Dès que l'un des deux se produit l'action catalytique cesse, et l'autre corps disparaît. Dans le cas présent, on peut représenter cet état de chose de la manière suivante :

$$\overbrace{OH - AzO} - \underbrace{AzO - SO^3H}$$

(1) *Moniteur Scientifique*, mars **1905**, 161.

Les accolades représentent l'acide nitreux et l'acide nitrosulfonique. Pendant l'action catalytique ces deux corps ont une existence intangible qui défie l'observation directe. C'est seulement quand, en changeant les conditions on dérange la catalyse, que nous devons nous attendre à trouver l'un ou l'autre de ces corps. Dans la chambre de plomb elle-même nous trouvons l'acide azoteux (ou du moins ses produits de décomposition) quand l'action catalytique est terminée. Dans d'autres conditions Raschig trouve dans son vase de Bohême des traces de l'existence de l'acide nitrosulfonique. Mais dans la chambre de plomb elle-même, on ne doit trouver ni l'un ni l'autre dans la période active. Si nous admettons avec Lunge que l'un des deux corps catalytiques est le sulfate de nitrosyle, le même raisonnement lui est applicable. Il peut avoir raison quand il admet sa présence en grandes quantités dans les chambres de plomb, mais même si c'est vrai son existence n'a que la durée d'un éclair, tantôt ici tantôt là, sans présence tangible jusqu'à ce que l'action catalytique de la marche normale soit dérangée. Le refus d'admettre l'existence de l'acide nitrosulfonique, ainsi que de l'acide azoteux et de l'oxyde nitrique qui pourraient se trouver avec lui, sous prétexte qu'on ne les trouve pas dans les parties de la chambre où la marche est normale, n'atteint donc pas la théorie de Raschig. Mais avant de nous occuper de ces choses importantes, il est utile de discuter l'existence et la nature de l'acide nitrosulfonique.

L'acide nitrosulfonique n'est pas et ne sera probablement jamais isolé. On peut en dire autant de l'acide azoteux. Mais on trouve ce dernier dans des solutions très étendues et ses sels sont des substances courantes. Voyons maintenant pour l'acide nitrosulfonique.

Les premières démonstrations de l'existence de ses sels faites d'abord par Claus puis par Raschig, ainsi que de son hydrate l'acide dihydroxylamine sulfonique qu'on ne peut encore distinguer de lui, ont été prouvées fausses par Haga et par moi. Quand on sulfone un nitrite alcalin par l'addition graduelle d'un métasulfite le produit n'est pas un dihydroxylaminesulfonate, mais un hydroxylaminedisulfonate :

$$2\,AzO^2Na + 3\,S^2O^5Na^2 + H^2O = 2\,AzOH(SO^3Na)^2 + 2\,SO^3Na^2$$

Mais par un procédé analytique intéressant bien qu'un peu abstrait, Rasching s'est persuadé que, quand on met dès l'abord le nitrite en présence de tout le métasulfite, il se produit pendant un instant ce qui devrait être le nitrosulfonate ou bien alors son hydrate le dihydroxylaminesulfonate, suivant la réaction :

$$AzO^2Na + S^2O^5Na^2 = AzOSO^3Na + Na^2SO^3$$

Ensuite employant des solutions titrées diluées d'acide sulfureux et d'acide azoteux il versa la première dans la seconde, en divers proportions, et trouva que la réaction était limitée aux rapports moléculaires $AzO^2H : SO^2$. Mais il obtint ainsi de l'acide sulfurique et pas traces d'acide nitrosulfonique. Mais en versant la solution d'acide nitreux dans celle d'acide sulfureux maintenue en excès, il s'aperçut qu'il y avait plus d'une molécule d'acide sulfureux employée, ce qui prouvait qu'il avait dû se former de l'acide hydroxylaminedisulfonique et de l'acide nitrilosufonique Az $(SO^3H)^3$. Il est bon de rappeler ici, qu'il y a deux ans Carpenter et Linder (*Journal of the society of chemical industry* XXI, p. 1490) ont trouvé que l'anhydride sulfureux avec l'acide azoteux donnait de l'acide dihydroxylaminesulfonique. Raschig conclut que ces deux expériences prouvent qu'il se forme de l'acide dihydroxylaminesulfonique ou son anhydride l'acide nitrosulfonique, et qu'il se transforme en continuant la sulfonisation, en acide hydroxylaminedisulfonique. Je ne puis admettre que cela soit la conclusion qu'on doive en tirer, mais je ne vois aucune raison pour refuser d'admettre qu'en présence d'autres réactifs la sulfonation puisse produire de l'acide nitroso-sulfonique.

La troisième raison donnée par Raschig est satisfaisante. En mélangeant refroidies et très diluées des solutions d'acide nitreux et d'anhydride sulfureux dans le rapport d'une molécule de l'un pour une molécule de l'autre, le mélange ne bleuit pas le papier amidonné d'iodure de potassium ce qui montre la disparition complète d'acide nitreux ; il ne décolore pas la solution d'iode, il n'y a donc plus d'anhydride sulfureux ; il y a précipitation de tout le soufre à l'état de sulfate par le chlorure de baryum et enfin le mélange possède une puissance décolorante considérable sur le permanganate de potasse. Donc, quoique l'on obtienne de l'acide azoteux en chauffant la solution, on ne peut exprimer la première réaction interne par

$$2\,AzO^2H + 2\,SO^2 + H^2O = Az^2O + 2\,SO^4H^2$$

puisque l'oxyde azoteux n'agit pas sur le permanganate. La réaction ne peut donc avoir donné que de l'acide nitrosulfonique qui a dû s'hydrolyser en hydrure de nitrosyle HAzO de la façon suivante :

$$AzO.\,OH + SO^2 = SO^2.\,OH.\,AzO$$

et

$$SO^2.\,OH.\,AzO + H^2O = HAzO + SO^2(OH)^2$$

En employant le chlorure stanneux au lieu d'anhydride sulfureux et le faisant agir sur l'acide azoteux on obtient des solutions bien plus concentrées de cet hydrure de nitrosyle, solutions bien trop concentrées pour n'être que des solutions d'oxyde azoteux. L'action du chlorure stanneux sur l'acide azoteux est tellement bien défini, qu'on pourrait en cas de besoin l'employer quantitativement. L'hydrure de nitrosyle peut être considéré comme l'anhydride de la dihydroxylamine $AzH(OH)^2$ et il est difficile de ne pas admettre que dans la solution où l'on a sulfoné de l'acide azoteux, il ait existé temporairement soit de l'hydrure de nitrosyle, soit de la dihydroxylamine. Mais si l'on admet cela, il s'en suit que soit de l'acide nitrosulfonique, soit de l'acide dihydroxylaminesulfonique se produisent dans cette sulfonation, si fugitifs qu'ils soient. Raschig a également démontré que l'hydrure de nitrosyle se produit dans l'oxydation de l'hydroxylamine.

L'hydrure de nitrosyle réagit sur l'acide azoteux, bien que pas facilement, en donnant de l'oxyde azotique et de l'eau.

$$AzOH + AzO.\,OH = 2\,AzO + H^2O$$

En présence de l'air dissous dans l'eau, la réaction a lieu assez vite, mais alors apparaît de l'acide azoteux au lieu d'oxyde azotique en vertu de la troisième équation. Il reste encore à démontrer que les conditions nécessaires aux réactions de Raschig, existent dans les chambres de plomb.

Les solutions sur lesquelles on opéra étaient seulement aqueuses, mais l'addition d'acide sulfurique, loin d'être nuisible à ces réactions, pousse, au contraire, à la réaction de l'acide azoteux sur l'acide nitrososulfonique en présence de l'air, réaction qui n'est qu'indiquée dans les solutions aqueuses. Quand l'acide azoteux est dissous dans l'acide sulfurique à N/10 au lieu d'eau, on peut insuffler rapidement dans la solution de l'air et de l'anhydride sulfureux ; ce dernier est entièrement transformé en acide sulfurique sans formation de peroxyde et d'oxyde azotique bien que l'acide sulfurique soit trop faible pour dissoudre le sulfate de nitrosyle. Et même si on ajoute de l'acide sulfurique pour se placer dans les conditions des chambres de plomb, la solution devient un si mauvais solvant de l'acide azoteux, qu'une partie retourne à l'état gazeux. Il ne paraît pas qu'on ait essayé l'action d'acide sulfurique plus concentré, qui aurait engendré de l'acide nitrososulfurique (ou sulfate de nitrosyle). Mais du moins on a ainsi démontré que le procédé des chambres de plomb peut être reproduit dans un vase de Bohême, en se servant de la théorie de Raschig, sans production matérielle de sulfate acide de nitrosyle.

Se rappelant la nature essentielle de l'action catalytique, il ne faut pas considérer la série d'équation destinées à représenter le cycle de la réaction, comme se réalisant intégralement. Ainsi dans la première équation de Raschig le produit formé, l'acide nitrososulfonique agit déjà suivant la seconde équation avant d'être sorti complètement de la réaction indiquée par la première. Il en est de même du produit actif de la seconde équation (oxyde azotique) qui ne se forme que juste pour pouvoir passer dans la troisième équation et y disparaître. Il faut aussi se rappeler que le numéro d'ordre de ces équations sert seulement à indiquer une suite de réactions et non un commencement et une fin de réaction. Le produit de la réaction de la troisième équation, l'acide azoteux, réagit, aussitôt formé, suivant l'équation (1). Raschig devait montrer l'existence de l'acide nitrososulfonique ou d'une substance équivalente, et non pas qu'on pouvait l'isoler des produits des chambres de plomb. On aurait pu en dire autant pour son oxyde azotique, mais ce corps est si connu qu'il est inutile d'insister, Raschig dit bien que Lunge sera obligé de revenir à sa théorie de l'oxyde azotique, mais il ne répond pas à l'objection bien fondée de ce dernier disant qu'en présence d'une telle quantité de peroxyde d'azote, il est difficile de savoir si l'oxyde azotique agit dans la réaction. Toutefois Raschig reconnaît lui-même, que l'AzO de son équation, n'a qu'une existence catalytique. Il a fait de beaux travaux pour prouver l'existence de l'acide pernitrique AzO^4H et il se demande si aussi bien que AzO, il n'agit pas dans la réaction (2). Quoiqu'il en soit on doit remarquer qu'en tous cas Raschig n'a pas démontré que l'oxyde azotique fut un facteur de la réaction. Sa seconde équation ne peut être considérée comme une réactioni ndépendante car ses expériences montrent qu'elle dépend trop, pour avoir lieu, de la coopération de la réaction formulée dans la troisième équation. On doit imaginer ces deux équations superposées ; quelque chose comme ceci :

$$\left.\begin{array}{r} OH + AzOOH \\ H + O + SO^3HAzO \end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{l} AzOOH \\ AzOOH \end{array}\right. + \begin{array}{c} OH \\ | \\ SO^3H \end{array}$$
$$+$$
$$\left.\begin{array}{r} H + O + SO^3HAzO \\ OH + AzOOH \end{array}\right\} \quad \left\{\begin{array}{l} AzOOH \\ AzOOH \end{array}\right. + \begin{array}{c} SO^3H \\ | \\ OH \end{array}$$

dans lequel on voit que AzO agit partout sans jamais se former à l'état d'oxyde azotique.

La supposition de Raschig que, en passant de la seconde à la troisième équation, il se forme de l'acide perazotique AzO^4H en même temps que AzO pourrait étonner ceux qui ne considèrent l'anhydride sulfureux que comme un réducteur de l'acide azoteux. Il serait donc bon, pour cela et pour d'autres raisons, d'attirer l'attention sur ce fait qu'en présence d'acide sulfurique monohydraté l'anhydride sulfureux donne, avec l'acide nitreux, l'acide peroxylaminesulfonique.

$$\begin{array}{c} AzO\,(SO^3H)^2 \\ | \\ AzO\,(SO^3H)^2 \end{array}$$

Ce corps qui donne à l'acide sulfurique une couleur pourpre magnifique, est incontestablement un peroxyde tel que le serait l'acide perazotique, contenant un groupe $-O^2$ (*Journ. chemical Society* **1904**, LXXXV, p. 108.) L'intérêt de la formation de l'acide peroxylaminesulfonique est qu'elle vient étayer la conception de Raschig faisant dépendre les réaction de la sulfonisation de l'acide azoteux. On s'est demandé si les acides sulfazotés peuvent avoir une influence dans le procédé bien qu'on n'en trouve pas traces quand les appareils marchent bien ? La réponse à cette question méfiante est concluante. Que l'oxyde azoteux et l'anhydride sulfureux réagissent en présence de l'eau ou en présence de l'acide sulfurique monohydraté SO^4H^2,H^2O, ils donnent des substances sulfazotés, autrement dit, composés sulfonés de l'acide azoteux. Peut-on après cela demander s'il s'en forme dans les chambres de plomb en présence d'acide azotique plus étendu ?

Ce que nous avons à dire maintenant a trait à la théorie des chambres de plomb. Je suis convaincu que dans les parties des chambres de plomb où les réactions sont le plus actives, où parconséquent se trouve le nuage blanc, la partie réellement gazeuse ne contient que des traces insignifiantes d'oxydes

d'azote. Ce nuage est formé de particules d'acide sulfurique contenant entre 1 et 2 molécules d'eau et tenant en solution tous les oxydes d'azote. L'autre partie du nuage est gazeuse et contient de l'azote et de l'oxygène de l'air, de l'anhydride sulfureux et de la vapeur d'eau. Il y a, il est vrai, du peroxyde d'azote, un peu d'anhydride sulfureux parmi les gaz, mais dans les chambres, où les réactions sont ralenties, le peroxyde qui est hors du champ de la réaction est prêt à être entraîné hors de la chambre. S'il devait réagir, il n'y serait pas à l'état gazeux. On ne peut dire au juste si les oxydes d'azote viennent de la tour de Glover à l'état gazeux ou à l'état de nuage, mais aussitôt presque instantanément tous les oxydes d'azote, la vapeur d'eau et l'anhydride sulfureux, et peut être aussi un peu d'acide sulfurique volatilisé, se condensent en un nuage. Ensuite l'anhydride sulfureux, l'oxygène et l'eau se condensent sur les particules liquide du brouillard et réagissent l'une sur l'autre par suite de l'influence catalytique de l'acide azoteux présent Elles réagissent avec une rapidité qui n'est limitée que par le temps nécessaire à la diffusion des gaz et à l'abaissement de la température occasionné par la condensation. Toutefois, il est hors de doute que la rapidité est entravée par l'irrégularité d'arrivée de l'eau. En effet, ici l'acide azoteux n'agit pas parce que les gouttelettes d'acide sulfurique sont trop concentrées, là au contraire, il est trop dilué ; alors les gaz azoteux s'échappent des gouttelettes et sortent du champ de la réaction.

Bien que dans son hyphothèse, Raschig admet que les composés azotés sont confinés dans les particules liquides du brouillard, toutefois il mentionne la nécessité d'avoir plus d'oxydes d'azote présent, que peuvent en contenir en dissolution les gouttelettes d'acide sulfurique à la concentration où il les suppose dans le nuage. Cette concentration est évidemment moins forte que celle de l'acide du plancher des chambres de plomb. En outre, il cherche à nous faire entrevoir la présence d'anhydride azoteux gazeux pendant des périodes très courtes, même en présence d'oxygène, ce qui n'aurait aucun intérêt pour sa théorie s'il supposait que tout l'acide azoteux était dans les parties liquides du brouillard.

A moins d'admettre que l'acide est maintenu en solution dans le liquide du nuage sous forme d'acide nitrososulfurique, il est à peine possible d'admettre que l'acide nitreux est toujours localement en excès sur l'anhydride sulfureux au plus fort de la réaction c'est-à-dire dans la proportion de $2AzO^2H$ pour chaque SO^2.

Et pourtant Raschig, dans le procédé de fabrication de l'acide sulfurique, ne trouve pas place pour l'acide nitrososulfurique. Si on le trouve dans les chambres, il prétend que c'est par suite d'une mauvaise marche de la fabrication, et que cet acide est nuisible à la fabrication. Suivant Lunge sa présence est certaine et de première importance. Il serait temps de parler, je crois sans crainte d'être contredit, des relations chimiques entre l'acide nitrososulfonique et l'acide nitrososulfurique. Il y a entre ces deux acides la même relation qu'entre l'acide sulfureux $HOSO^2H$ presqu'inconnu, et l'acide sulfurique $HOSO^3H$. En effet, l'acide nitrososulfonique est $AzOSO^3H$ et l'acide nitrososulfurique (sulfate acide de nitrosyle) est $AzOOSO^3H$. La dénomination sulfate de nitrosyle est mauvaise, car elle pourrait faire croire à un sel ; or, le nitrosyle n'est pas une base. On entend par dérivé sulfoné un dérivé dans lequel le groupe monovalent SO^3H joue un rôle analogue au chlore, au cyanogène, dans les chlorures et les cyanures. Un composé sulfurique et un composé qui dérive d'une façon certaine de l'acide sulfurique. Quand le dérivé est formé par la substitution d'un radical ou un des hydrogènes, on n'a pas le droit d'appeler ce corps un dérivé sulfoné, comme on le fait souvent pour l'acide nitrososulfurique. Cet acide est un acide oxyde, intermédiaire entre deux acides.

Acide pyrosulfurique	Acide nitrososulfurique	Anhydride azoteux
$O<\begin{matrix}SO^2OH\\SO^2OH\end{matrix}$	$O<\begin{matrix}SO^2OH\\AzO\end{matrix}$	$O<\begin{matrix}AzO\\AzO\end{matrix}$

Il y avait longtemps qu'on savait que l'acide sulfurique chargé de sulfate de nitrosyle absorbait rapidement l'acide sulfureux humide ; mais ce fut Raschig qui découvrit ce qui se passe alors, quand l'acide azoteux de ses équations est remplacé par son composé anhydre avec l'acide sulfurique. Alors ses trois équations deviennent.

(1) $$2H^2O + 2AzO.O.SO^3H + 2SO^2 = 2SO^2(OH)^2 + 2AzO.SO^3H$$

(2) $$2AzOSO^3H + 2AzOOSO^3H = 4AzO + 2O(SO^3H)^2$$

(3) $$4AzO + O^2 + 2O(SO^3H)^2 = 4AzO.OSO^3H$$

Ce qui alors paraît se passer entre les parties liquides et les parties gazeuses est ceci. Les particules du brouillard consistant en acide sulfurique concentré contenant de l'acide nitrososulfurique en solution, absorbent constamment de l'oxygène et de l'anhydride sulfureux qui, par l'action catalytique de l'acide nitrososulfurique devient aussitôt de l'acide sulfurique. En marchen ormale l'eau absorbée sert à transformer de l'acide nitrososulfurique en ses acides constituants. Deux molécules d'anhydride sulfureux et une molécule d'oxygène sont absorbées instantanément, car elles trouvent en eux-mêmes les éléments du radical du catalyseur nitrosyle, d'abord à l'état d'acide nitrososulfurique et l'instant d'après, à l'état d'acide nitrososulfonique. Ou bien en laissant de côté le radical nitrosyle qui n'intervient pas, le catalyseur est alternativement l'acide nitrososulfonique et l'acide nitrososulfurique. Or, comme on ne peut représenter dans une équation un catalyseur qui ne se produit pas effectivement, l'équation redevient

$$2SO^2 + O^2 + 2H^2O = 2SO^4H^2$$

en ajoutant les mots « en présence d'un catalyseur ».

En réfléchissant, on verra l'importance de la théorie de la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb au moyen d'un liquide et d'un gaz réagissant l'un sur l'autre. Cet état de choses est le contraire de ce que Raschig a observé dans son vase de Bohême dans lequel l'anhydride sulfureux et l'oxygène sont absorbés rapidement par la solution d'acide nitreux sans évolution d'oxyde azotique ou de peroxyde. Cette théorie rend inutile l'objection de Lunge à la théorie de Raschig, demandant pourquoi l'oxyde azotique s'arrêtait comme oxydation à l'anhydride nitreux, et n'allait pas jusqu'au peroxyde. On évite ainsi toutes les objections faites par Lunge aux théories qui reposent sur la production d'oxyde azotique. Mais surtout cela permettrait d'arrêter la rivalité entre les théories de Lunge et de Raschig, car avec des additions, elles forment des parties d'une théorie plus compréhensible.

Il y aurait beaucoup plus à dire sur la théorie de Raschig et sur les expériences soignées sur lesquelles elle est basée, mais j'espère que ce que j'ai dit ici sera suffisant pour exciter de l'intérêt pour cette théorie.

Discussion

Le Prof. Tilden dit qu'il n'est pas démontré que les corps qui sont dans les équations soient nécessaires à la production d'acide sulfurique. Ainsi on ne nie pas la présence de l'acide nitrososulfurique dans les chambres de plomb, mais il ne lui semble pas que sa présence soit nécessaire à la formation de l'acide sulfurique. Il était d'accord avec l'auteur pour dire qu'à la température des chambres de plomb ces corps étaient dissociés probablement. Il admet la théorie des réactions gazeuses sur les gouttelettes, et il voudrait bien qu'on expérimentât à une température un peu plus élevée où tout serait en vapeur, pour voir comment les choses se passeraient. Il ne voit pas la nécessité de compliquer les équations et admet la fixation direct de l'oxygène sur l'oxyde AzO pour donner le peroxyde qui selon lui est très actif et finit toujours par se former. Or, dans les chambres de plomb l'atmosphère est rouge foncé, couleur donnée seulement par le peroxyde d'azote. Or, il admet qu'un atome d'oxygène du peroxyde d'azote se fixe sur l'acide sulfureux présent. Quant aux autres corps formés, ils provenaient probablement des gouttelettes d'acide à différentes concentrations réagissant sur les divers éléments en présence.

Le D. Forbes Carpenter est étonné de voir M. Divers accepter l'acide nitrososulfonique puisqu'avec M. Haga il a démontré que le sel de l'acide d'hydroxylaminesulfonique de Raschig était un sel double de disulfonate d'hydroxylamine et de nitrite de potassium. La combinaison des théories de Lunge et de Raschig était peut être bonne, en tous cas, on pouvait conserver l'acide nitrososulfurique. M. Carpenti n'a trouvé qu'une fois l'acide hydroxylaminedisulfonique et encore c'était dans une tour placée entre les chambres 1 et 2.

M. Rakden a trouvé que 45 % de l'acide total se forme dans la tour de Glover où ces corps ne pouvaient pas être à l'état gazeux. L'acide était produit entièrement par l'acide nitrososulfurique liquide coulant le long de la tour.

M. English dit que la température est de 160° F (51°,1) dans la première chambre, 120° à 130° F (49° à 54° C) dans la seconde, et la troisième est un peu au-dessus de la température extérieure.

M. Divers répond à M. Tilden que sa théorie repose sur une activité hypothétique du peroxyde d'azote, tandis que Raschig s'appuyait sur des faits essayés expérimentalement.

Sur la théorie du procédé des chambres de plomb

Par **M. G. Lunge.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, p. 1659.)

Sous ce même titre, F. Raschig vient de faire paraître récemment (1) le texte de la conférence qu'il a faite le 28 avril 1904, à Heildelberg, à l'occasion de l'assemblée générale de l'Association des chimistes allemands. Cette conférence a eu le plus vif succès, et cela à bon droit ainsi que peut en juger par lui-même le lecteur, bien que ne se trouvant pas sous le charme du sympathique conférencier dont l'éloquence était soutenue par de fort belles expériences démonstratives.

Je me suis moi-même associé aux applaudissements qui l'ont accueilli, mais j'ai regretté que l'heure avancée ne me permit pas de présenter quelques observations au sujet de la question traitée par l'auteur. J'ai donc dû attendre que la publication de cette conférence me donnat l'occasion de présenter un certain nombre d'objections aux idées présentées par F. Raschig...

... La première observation se rapporte au titre lui-même ; la théorie du procédé des chambres de plomb ne forme qu'une très faible partie du vaste sujet embrassé par le conférencier. Il développe le même sujet qui fit l'objet de ses premiers travaux, il y a dix-sept ans (*Liebigs Annalen*, CCXLI, 161) et qui l'amenèrent à la belle découverte de sa méthode simple, et économique de préparation de l'hydroxylamine. Il y ajoute quantité d'autres observations et conclusions sur la réaction entre les sulfites et les nitrites, et entre les solutions aqueuses des acides correspondants. Il essaye, en outre, d'appliquer ces réactions au procédé de chambres de plomb, bien que celui-ci s'effectue dans des conditions toutes différentes. J'ai déjà montré (*Berl. Berichte*, **1888**, p. 67 et 3223) combien cette explication était insoutenable sans que personne ait même essayé, dans le courant de ces dix-sept années, de défendre la théorie de Raschig. Dans sa dernière conférence, ce dernier s'applique à défendre sa théorie, bien que la plus importante et la plus intéressante partie de son travail ait pour objet des sujets complètement différents de celui-là, et que son titre soit de nature à induire le lecteur en erreur.

Cette observation de nature plutôt formaliste étant faite, je me permettrai de m'étonner avec nombre

(1) *Monit. Scient.*, **1905**, mars, 161.

d'auditeurs et de lecteurs, que Raschig n'ait ni cité mon nom, ni discuté aucune des réfutations que j'avais autrefois opposées à sa théorie, alors qu'il disait en détail les divergences d'opinions qui se sont produites entre Divers et lui sur d'autres points moins importants...

... Raschig base sa théorie du procédé des chambres de plomb sur des réactions qu'il a réalisées entre des solutions très diluées d'acide azoteux et d'acide sulfureux, avec addition d'une petite quantité d'acide sulfurique. Il pense avoir ainsi réalisé une chambre de plomb dans un vase à précipité. S'appuyant partie sur ces réactions, partie sur des conclusions très ingénieuses, mais aussi très incertaines, il prétend que, dans les chambres de plomb, l'acide sulfureux se condense d'abord avec l'acide azoteux en donnant l'acide nitrososulfonique OAz. SO^2. OH, lequel réagit avec l'acide azoteux en formant de l'acide sulfurique et du bioxyde d'azote et que, finalement, le bioxyde d'azote régénère de l'acide azoteux à l'aide de l'oxygène de l'air. Il estime que la première réaction est démontrée ; pour la deuxième, il subsiste encore « une certaine incertitude » ; la troisième

$$2\,AzO + O + H^2O = 2\,HO.\,AzO$$

est, d'après lui, établie.

Il s'étend longuement sur l'acide nitrososulfonique qu'il désignait autrefois sous le nom d'acide dihydroxylaminesulfonique lequel n'a pu, pas plus aujourd'hui qu'autrefois, être obtenu sous une forme tangible. Il décrit un grand nombre de produits se formant intermédiairement contenant de l'azote, du soufre, de l'oxygène et de l'hydrogène, bien qu'aucun d'eux n'ait jamais été observé dans une chambre de plomb Mais, pas plus dans sa conférence que dans son article, il ne dit mot des deux dérivés azotés, peroxyde d'azote et acide nitrosylsulfurique OAzO. SO^2. OH (1), bien que ces deux corps se trouvent en quantités considérables dans toute chambre de plomb et qu'ils impriment un caractère tout particulier aux réactions qui s'y accomplissent. Si la théorie de Raschig était exacte non seulement ces deux dérivés ne seraient que des sous-produits négligeables dans les chambres, mais leur présence devrait se traduire par de graves inconvénients puisqu'elle correspond à un emploi de l'azote différent de celui qui est nécessaire. Il en résulterait alors que les chambres travailleraient d'autant mieux qu'elles sont plus « pâles », c'est-à-dire que leurs gaz contiennent moins de vapeurs rouges de peroxyde d'azote, et que l'acide recueilli contiendrait d'autant moins de produits nitreux. Tout chimiste ayant dirigé une chambre de plomb, ne serait-ce que pendant un jour, n'aura pas de peine à reconnaître combien ces conclusions sont absurdes. On pouvait encore admettre autrefois que la couleur rouge des gaz provenait de l'anhydride azoteux gazeux, et que le peroxyde d'azote ne fournit qu'un constituant accessoire. Cependant Berzélius lui-même ne l'admettait plus, comme le prétend Raschig, bien que je l'ai très clairement réfuté moi-même (*Berl. Bericht.*, **1888**, 3224), ainsi que R. Weber, en 1866, et encore R. Hasenclever et moi-même dans ma première publication sur ce sujet. Depuis que l'on a démontré clairement que l'anhydride azoteux se dissocie presque complètement en AzO et AzO^2 (ou Az^2O^4) lors de sa vaporisation, nous savons, d'une façon certaine, que la coloration rouge des chambres est occasionnée uniquement par le peroxyde d'azote AzO^2 ou Az^2O^4. Ni Az^2O^3, ni encore moins l'hydrate HO. AzO que l'on ne trouve que dans la théorie de Raschig, ne sont pour rien dans cette coloration ; la démonstration la plus nette de ce fait a été fournie par moi-même et Porschnew (*Z. anorgan. ch.*, VII, 209, 1894.)

Or, quiconque a la moindre idée du fonctionnement d'une chambre de plomb sait que ce fonctionnement n'est possible qu'à la condition que les gaz possèdent une forte couleur rouge. Cette seule raison suffit à faire effondrer toute théorie qui, comme celle de Raschig, ignore complètement la présence de masses de peroxyde d'azote dans les chambres.

Ceci n'est nullement contredit par le fait qu'un mélange équimoléculaire de AzO et AzO^2 se comporte comme l'anhydride de l'acide azoteux vis-à-vis des réactifs acides ou alcalins. On ne saurait enlever au chimiste le soin d'examiner en détail les cas qui peuvent se présenter suivant que certaines parties des chambres renferment soit un excès d'AzO, soit un excès d'AzO^2. Je me suis moi-même efforcé d'apporter toute mon attention à ces différents cas. Mais on ne saurait non plus, en aucune façon, négliger les réactions qui doivent s'effectuer nécessairement, en première ligne et, en raison de la loi des masses actives, entre le mélange de AzO et AzO^2, d'une part, et l'acide sulfurique existant dans les chambres à l'état de fines gouttelettes. Cette réaction conduit à la formation de l'acide nitrosylsulfurique OAzO. SO^2. OH dont la majeure partie reste dans les vapeurs d'acide, tandis qu'une petite partie seule se dissout dans l'acide existant sur le fond des chambres sous forme de produits nitreux. Ce n'est que sur les parties sèches telles que les tuyaux de raccordement que cet acide se dépose sous forme solide, constituant les cristaux des chambres de plomb. On ne manquerait pas d'effrayer tout directeur d'usine auquel on dirait que la présence de produits nitreux dans l'acide n'est qu'une réaction accessoire sans importance et même nuisible, qui ne doit jamais exister dans une chambre travaillant normalement. Raschig n'était déjà pas excusable de l'ignorer, il y a dix-sept ans, lorsqu'il entrait seulement dans la pratique industrielle. Il est encore moins pardonnable aujourd'hui de ne pas même citer le nom de l'acide nitrosylsulfurique qui se rencontre par milliers de kilogrammes dans toute chambre de plomb et qui doit s'y rencontrer pour que la chambre puisse fonctionner. Au lieu de cela, Raschig parle de toute une série de composés et entre autre de l'acide nitrososulfonique dont l'existence est purement hypothétique, et qui ne diffère de l'acide nitrosylsulfurique que par un atome d'oxygène.

L'expérience de cours bien connue montre que, lorsque l'on met en présence les divers réactifs existant dans les chambres de plomb, il se forme toujours de l'acide nitrosylsulfurique lequel reste à l'état de cristaux, la quantité d'eau étant insuffisante pour amener sa décomposition et, cette formation est

(1) J'ai déjà dû faire exactement la même réfutation à Raschig, en 1888, à laquelle il me répondit par l'incroyable affirmation « que l'on n'avait jamais décelé les moindres traces d'acide nitrosylsulfurique » dans une chambre travaillant normalement. Il ne la répète pas aujourd'hui, mais laisse ce point dans l'oubli.

quantitative. Je ne reproduirai ici que les trois plus importantes de nos réactions ; en ce qui concerne les autres, mes publications antérieures contiennent toutes les données nécessaires.

(1) $$2\,SO^2 + AzO + AzO^2 + O^2 + H^2O = 2\,OAzO.\,SO^2.\,OH$$

(2) $$2\,SO^2 + 2\,AzO + O^3 + H^2O = 2\,OAzO.\,SO^2.\,OH$$

(3) $$2\,SO^2 + 2\,AzO^2 + O + H^2O = 2\,OAzO.\,SO^2.\,OH$$

La réaction N° 1 est la réaction-type, celle qui s'effectue dans la plus grande partie du système des chambres ; la réaction N° 2 s'effectue au début lorsqu'il y a excès d'oxyde AzO et d'oxygène ; enfin la réaction N° 3 a lieu dans les dernières parties des chambres, en présence d'un excès de peroxyde d'azote. L'acide nitrosylsulfurique doit se former partout, car les conditions nécessaires à sa formation sont partout présentes, et il se forme effectivement en quantités colossales et bien qu'elles se décomposent aussitôt en majeure partie au contact de l'excès d'eau en acide sulfurique et acide Az^2O^3, l'acide nitrosylsulfurique est toujours présent dans toutes les chambres normales, en quantités encore plus grandes dans les nuages flottant dans leur intérieur que dans l'acide condensé sur les parois sous forme de gouttes.

On peut se demander quelle peut être l'importance d'une théorie du procédé des chambres qui ignore la présence et la formation nécessaire d'un composé de Az, S, O et H que l'on rencontre toujours dans ces chambres, tandis qu'elle tient compte de tous les autres composés possibles de ces éléments bien que la présence d'aucun d'eux n'ait jamais été démontrée (1).

Pour se rendre compte combien il est impossible de faire la théorie du procédé des chambres de plomb sans parler de l'acide nitrosylsulfurique, il suffit de se reporter à un important travail exécuté par Max Trautz au laboratoire physico-chimique de Leipzig : « Sur la chimie physique du procédé des chambres de plomb » (*Zeits. physikal Chem.*, XLVII, 497-610, **1904**) Ce travail se rapporte, en majeure partie, à l'acide nitrosylsulfurique composé qui n'existe point pour la théorie de Raschig.

Mais, d'autre part, Frantz oublie trop les conditions particulières que l'on rencontre dans les chambres de plomb où les réactifs sont à l'état gazeux ou à l'état de buées, conditions bien différentes de celles dans lesquelles l'on se trouve en opérant sur des solutions étendues.

L'erreur fondamentale de la théorie de Raschig est de négliger l'exigence primordiale de la loi des masses actives en omettant la présence d'un énorme excès d'oxygène atmosphérique lors de l'action de l'anhydride SO^2 sur l'acide azoteux. Il arrive par suite à supposer la formation d'un acide nitrososulfonique très instable, tandis qu'au contraire la présence d'un grand excès d'oxygène intimement mélangé avec les gaz agit dès le début et donne lieu à la formation d'acide nitrosylsulfurique. Ceci ne change naturellement rien à l'essai dans un vase à précipité au moyen de l'iodure amidonné lequel constitue une belle expérience. Mais l'existence du composé de Raschig pendant quelques instants dans des solutions aqueuses très étendues étant supposé démontrée, on ne saurait nullement en conclure que ce même composé existe dans les chambres où les conditions sont totalement différentes.

Nous arrivons finalement à la troisième réaction de Raschig :

$$2\,AzO + O + H^2O = 2\,HO.\,AzO$$

D'après lui, cette réaction est certaine et quelques phrases auparavant, il dit que sa théorie est la même qu'il y a dix sept ans. Donc, il ne se soucie d'aucune réfutation et affirme, aujourd'hui comme autrefois, que le bioxyde d'azote n'est pratiquement transformé par l'oxygène atmosphérique qu'en acide azoteux et en l'absence de l'eau en anhydride azoteux. Il a fait quelques essais à ce sujet et explique cette action en admettant que le bioxyde d'azote se comporte différemment vis-à-vis de l'oxygène dilué par de l'azote et vis-à-vis de l'oxygène pur. Cette opinion est complètement différente de celle de tous les chimistes qui admettent qu'il se forme toujours du peroxyde d'azote.

J'ai démontré autrefois (*Berl. Berichte*, **1888**, p. 3235) que les indications de Raschig provenaient d'une faute expérimentale, notamment du mélange insuffisant des gaz, et que la dilution de l'oxygène par l'azote n'influe nullement sur l'oxydation de AzO en AzO^2 ainsi que tout le monde l'admet. Mais mes expériences n'ont été réfutées ni par Raschig, ni par qui que ce soit et j'avais pu croire que Raschig avait reconnu son erreur et ne soutiendrait plus une opinion aussi étrange. S'il ne le fait pas, c'est la preuve que sur ce point tout au moins son opinion n'est pas la même qu'il y a dix-sept ans. En réalité, il ajoute 1 molécule d'eau à sa troisième équation, et arrive ainsi à l'hydrate de l'acide azoteux HO.AzO. Mais il tombe ainsi dans une erreur aussi manifeste. Comme tout le monde le sait, AzO se transforme quantitativement en acide azotique sous l'influence d'un excès d'oxygène et d'eau, fait qui ne cadre nullement avec la théorie de Raschig. Ce n'est qu'en présence et en contact direct de l'acide sulfurique assez concentré que l'oxydation de AzO ne dépasse pas Az^2O^3. Et ceci ne cadre nullement avec la théorie de Raschig, car il ne se forme jamais de l'acide azoteux libre comme elle l'exigerait, mais seulement et quantitativement de l'acide nitrososulfurique.

Les trois équations fondamentales de la théorie de Raschig méritent donc l'appréciation suivante : l'équation N° 1 est fausse, car la présence d'une grande quantité d'oxygène conduit nécessairement à la formation d'acide nitrosylsulfurique, et non à celle d'acide nitrososulfonique encore aujourd'hui hypothétique Raschig lui-même reconnaît que l'équation N° 2 est incertaine ; elle est d'ailleurs caduque puisqu'elle suppose la formation d'acide nitrososulfonique. L'équation N° 3 est simplement fausse, comme je viens de le démontrer.

La théorie de Raschig devrait s'écrouler par le fait de l'inexactitude d'une seule de ses trois équa tions ; or, elles le sont toutes les trois. Il ne reste donc rien de cette théorie des chambres de plomb- ce qui ne change d'ailleurs rien à la belle conférence de Mannheim.

(1) Si l'on trouvait réellement plus tard des traces des corps de Raschig dans une chambre de plomb, ils proviendraient, selon toute vraisemblance d'une réaction accessoire sans aucune importance pour la théorie du processus principal. Au contraire, la formation de grandes quantités d'acide nitrosylsulfurique est une supposition parfaitement bien en accord avec les faits. Trautz aurait dû davantage tenir compte de ces faits et insister sur ce point que la théorie de Raschig repose sur la formation et la décomposition d'un composé purement hypothétique qui doit se former en très grandes quantités dans les chambres de plomb, mais que personne n'a jamais su jusqu'à ce jour. Trautz fait remarquer que la théorie de Raschig est surtout intéressante par son ingéniosité ; il serait facile de développer sur le papier des théories encore plus belles sous ce rapport.

Sur la théorie du procédé des chambres de plomb (II)

Par **M. le Dr F. Raschig** (Ludwigshafen-s/Rhin.)

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, p. 1777.)

Dans un récent article (1) G. Lunge présente un certain nombre d'observations relatives à ma récente conférence ayant pour sujet : « Sur la théorie du procédé des chambres de plomb », conférence faite à l'occasion de l'assemblée générale de l'Association des chimistes allemands.

Je reconnais volontiers qu'une exposition complète du sujet traité aurait nécessité la réfutation des critiques et des observations présentées autrefois par G. Lunge au sujet de cette théorie. Mais il n'était pas dans mes intentions de traiter complètement ce sujet. C'est d'ailleurs pour cette raison que je modifiai le titre primitivement adopté : « Théorie du procédé des chambres de plomb » en celui de : « Sur la théorie, etc. » J'estimais en effet qu'une exposition complète de cette importante question nécessitait la discusion des arguments de Lunge et je voulais éviter de lui donner tout caractère de personnalité.

Mais il n'était pas dans mon intention de laisser ces arguments sans réponse, et c'est avec plaisir que je saisis l'occasion qui m'est offerte de combler cette lacune.

Lunge m'oppose, aujourd'hui comme autrefois, le fait que ma théorie est basée sur l'existence de combinaisons dont on n'a jamais jusqu'ici observé la présence dans les chambres de plomb, tandis que je ne tiens pas compte des dérivés azotés que l'on y rencontre en abondante quantité, tels que le peroxyde d'azote et l'acide nitrosylsulfurique $OAzO.SO^2.OH$. Aujourd'hui, comme autrefois, je répondrai que je ne suis nullement disposé à croire à l'existence d'importantes quantités de ces deux corps dans les chambres de plomb. En particulier, je n'éprouve aucun embarras à répéter, comme en 1888, mon incroyable affirmation que dans une chambre travaillant normalement on n'a jamais décelé la présence d'acide nitrosylsulfurique.

Mais que l'on ne me comprenne pas mal. Aujourd'hui comme il y a 17 ans (2), époque où je ne possédais qu'une bien faible expérience, je sais que l'acide sulfurique qui se précipite dans les chambres contient jusqu'à 0,03 % d'acide Az^2O^3, soit jusqu'à 3 kilogrammes dans 10 000 kilogrammes d'acide. Mais ce que j'ai vainement cherché jusqu'ici dans la littérature chimique, c'est la démonstration que l'on se trouve ici en présence d'une dissolution d'acide nitrosylsulfurique. Je ne fais aucune difficulté pour déclarer que mon opinion est que l'on se trouve ici en présence d'une simple dissolution d'acide azoteux dans l'acide sulfurique étendu, de même que l'on peut dissoudre sans décomposition 3 à 4 kilogrammes d'anhydride Az^2O^3 dans 10 000 litres d'eau pure (3). D'après ma façon de voir, cette solution se forme de la façon la plus naturelle ; chaque goutte d'acide sulfurique se formant et se précipitant dans une atmosphère contenant de l'acide azoteux dissout autant d'Az^2O^3 que le lui permettent le pouvoir dissolvant de l'acide et la proportion d'anhydride Az^2O^3 contenu dans l'air. Si l'on interrompait la réaction en cessant les arrivées de gaz, d'eau et d'acide azotique et que l'on fasse tomber dans la chambre une pluie d'acide sulfurique à 50° Bé, l'acide recueilli à la partie inférieure contiendrait autant de produits nitreux que celui que l'on obtient dans une chambre en pleine activité.

Mais je ne veux pas aller aussi loin et tirer une conclusion d'un fait qui n'est pas démontré. Je ne mettrai pas en question la possibilité du fait que la proportion d'anhydride Az^2O^3 contenu dans l'acide des chambres provienne de sa teneur en acide nitrosylsulfurique. Bien au contraire, dans ce qui suit, j'admettrai que la démonstration de l'exactitude de ce fait est fournie. Mais je prie le lecteur de bien remarquer qu'il ne s'agit que d'une supposition toute gratuite, afin qu'il ne puisse me reprocher par la suite d'avoir admis la présence de l'acide nitrosylsulfurique dans les chambres fonctionnant normalement.

Il se précipite donc continuellement dans les chambres une pluie d'acide sulfurique ne contenant jamais, d'après de nombreuses déterminations que j'ai faites antérieurement plus de 0,03 % d'anhydride Az^2O^3 c'est-à-dire plus de 0,1 % de $O.AzO.SO^2.OH$ acide nitrosylsulfurique. En présence de tels chiffres comment parler de déceler de grandes quantités de ce corps. Comment peut on dire que ces doses massives impriment un caractère particulier aux réactions s'effectuant dans les chambres ? Lunge répondra naturellement que la plus grande partie de l'acide nitrosylsulfurique formé comme produit intermédiaire se décompose aussitôt en acides sulfurique et azoteux. Mais sa formation en quantités importantes n'est cependant nullement établie.

Les quantités d'acide nitrosylsulfurique que l'on peut déceler sont, au contraire, extrêmement

(1) *Zeits. angew. Ch.*, **1904**, p. 1659-1663.
(2) *Liebigs Ann.*, **241**, p. 246.
(3) D'après M. Trautz (*Zeits. physikal. chem.*, **47**, 536), Sorel qui a étudié la théorie de Lunge est de ce même avis.

faibles ; sur 1 000 des molécules devant se former d'après Lunge, on en trouve une dans le cas le plus favorable. En ce qui concerne l'utilité de la présence de produits nitreux dans l'acide des chambres, je ne vois là qu'une réaction accessoire sans aucune importance, et je dirai même nuisible, car elle enlève une certaine quantité d'acide azoteux qui servirait utilement à la formation de nouvelles quantités d'acide. D'après l'expérience et conformément à toutes les théories, aussi bien celle de Lunge que la mienne, une chambre fonctionnant normalement doit contenir un excès de produits nitreux gazeux, de façon à ce que les réactions intermédiaires, que nous admettons l'un et l'autre, s'effectuent aussi complètement que possible. Il est donc inévitable que l'acide sulfurique qui s'y forme devienne nitreux. Mais je ne souscris pas à l'opinion de Lunge qui admet qu'il y a là une réaction accessoire nuisible qui ne doit jamais s'effectuer dans une chambre à marche normale. En un mot, j'admets que la présence de dérivés nitreux dans l'acide des chambres est un mal nécessaire.

La façon dont Lunge calcule le millier de kilogrammes d'acide nitrosylsulfurique qui, d'après lui, existent dans chaque chambre, reste pour moi un problème. Au contraire, les cas ne sont pas rares où le mal nécessaire est évité, notamment dans les fabriques comprenant plusieurs chambres placées les unes à la suite des autres.

Dans ce cas, il arrive que l'on règle la marche de la première chambre de telle façon que l'acide qui s'y forme ne soit pas nitreux, mais qu'il renferme au contraire de l'acide sulfureux. Il suffit pour cela de maintenir la couleur des gaz assez peu colorée ; leur vue seule suffit à reconnaître l'absence de quantités importantes d'acide azoteux et d'acide hypoazotique. Et l'on a jamais entendu dire que les chimistes de ces fabriques soient constamment anxieux sur la bonne marche de leurs chambres. Ils semblent donc juger la présence de produits nitreux dans l'acide des chambres comme un phénomène accessoire qui peut subsister sans inconvénients dans certaines circonstances. Cépendant le processus donnant lieu à la formation d'acide sulfurique s'accomplit parfaitement bien dans ces chambres, bien qu'il soit tout à fait impossible de déceler la présence de produits nitreux et de parler d'acide nitrosylsulfurique.

Mais il survient dans ces mêmes chambres un autre phénomène dont l'explication ne peut être fournie qu'en s'appuyant sur ma théorie. Je veux parler de la formation d'ammoniaque prenant naissance par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide azoteux ([1]). La proportion d'ammoniaque contenue dans ces acides de chambre renfermant de l'anhydride SO^2 est souvent si élevée que l'on peut la déceler par le réactif de Nessler après simple neutralisation de l'acide par la soude. L'apparition de cette ammoniaque s'explique facilement si l'on admet avec moi la formation intermédiaire d'acide nitrososulfonique. Celui-ci se transforme, comme je l'ai démontré, en acide hydroxylamine disulfonique, puis en acide nitrilesulfonique sous l'influence d'un très grand excès d'acide sulfureux. Par dissociation hydrolytique, l'acide nitrilesulfonique se décompose en ammoniaque et acide sulfurique. Personne n'avait pu jusqu'ici expliquer cette formation d'ammoniaque, que seule ma théorie m'a permis de prévoir avant de l'avoir constatée, et cet argument me paraît posséder une importance considérable et venir fortement à l'appui de cette théorie de l'acide nitrosulfonique. C'est peut-être pour cela que l'on évite d'en parler, et dans son ouvrage très complet sur la fabrication de l'acide sulfurique (Brunswick, **1903**) Lunge ne dit pas un mot de la formation d'ammoniaque dans le procédé des chambres de plomb.

Dans ces mêmes chambres, il n'est pas possible de déceler la présence d'acide nitrosylsulfurique, et cependant, Lunge admet sa formation comme produit intermédiaire. Je n'y vois d'ailleurs aucun inconvénient et lui demanderai simplement l'autorisation de pouvoir en faire autant et d'admettre de mon côté la formation intermédiaire de mon acide nitrososulfonique bien que lui non plus n'ait pas été décelé.

Je ferai encore une concession dans ce sens et exprimerai l'opinion que l'on ne doit pas rechercher les produits intermédiaires agissant catalytiquement pour accélérer la réaction dans les chambres où l'accomplissement de cette réaction est porté à son plus haut degré de perfection. Les rechercher dans ces conditions serait très désavantageux, car c'est précisément dans ce cas que les chances de les trouver sont les plus faibles.

En effet, la perfection technique est synonyme de la plus grande vitesse de la réaction, et celle-ci correspond nécessairement avec la plus facile décomposition et le plus faible temps d'existence des produits intermédiaires.

Il est de beaucoup préférable d'étudier des variantes de la marche parfaite, lesquelles fournissent de mauvais rendements, mais dans lesquelles les réactions sont plus lentes et les produits intermédiaires plus stables, ce qui permet de les saisir plus facilement. Des produits intermédiaires trouvés au cours d'une réaction s'accomplissant dans les meilleures conditions pratiques doivent être considérés avec une double méfiance ; car il y a beaucoup à craindre qu'ils ne soient nullement des produits intermédiaires, mais des sous-produits relativement stables.

J'ai déjà exposé ces réflexions, il y a 16 ans, en d'autres termes en réponse aux objections de

(1) *Liebigs Ann.*, CCXLI, CCXLVIII.

Lunge (1). Si on les applique au cas actuel on voit que le procédé des chambres de plomb représente le plus grand degré de perfection pratique de la réaction

$$SO^2 + O + H^2O = SO^4H^2$$

réaction qui s'accomplit très lentement dans les conditions ordinaires. Cette réaction est considérablement accélérée par addition de vapeurs nitreuses comme agent catalytique. Le but de la théorie du procédé des chambres de plomb est d'expliquer cette accélération en trouvant des réactions intermédiaires s'accomplissant toutes beaucoup plus rapidement que la réaction lente ci-dessus et dont le total soit égal à cette dernière. Par suite il est autant que possible nécessaire d'établir la nature des produits intermédiaires qui apparaissent et de démontrer leur présence. Mais cette possibilité est d'autant plus faible que la vitesse de la réaction totale, et à plus forte raison celle des réactions intermédiaires, est plus grande. Or, dans les chambres de plomb à marche normale, la vitesse de réaction est poussée à son maximum, dans l'intérêt même d'une production intense ; on a donc le moins de chances possibles d'y trouver la trace des produits intermédiaires puisque ceux-ci n'y existent que le temps le plus court possible. Pour faciliter la découverte des produits intermédiaires on doit, au contraire, modifier le procédé des chambres de telle façon qu'il s'effectue beaucoup plus lentement et que les différentes réactions intermédiaires puissent être isolées les unes des autres et contrôlées analytiquement. De là l'idée de ma chambre de plomb dans un vase à précipité qui réalise ces conditions.

D'après Lunge, on trouverait dans les chambres à marche normale un produit, l'acide nitrosylsulfurique qu'il considère comme un terme intermédiaire. D'après ce qui précède, il me suffira de dire que l'on doit d'autant plus soupçonner que ce n'est qu'un sous-produit, qu'il est vrai de ne tenir aucun compte de la présence d'énormes quantités d'azote dans l'air. Cependant, j'admets volontiers qu'il s'agit surtout d'une question d'appréciation, laquelle peut différer suivant le goût de chacun. Mais je prétends que l'on ne doit pas exiger d'une réaction, qui doit expliquer un processus chimique plus que de représenter fidèlement d'une part, l'état primitif et, d'autre part l'état final. Il est vrai, d'ailleurs, que la réaction de Lunge remplit ces conditions si l'on veut admettre la formation d'acide nitrosylsulfurique dans les chambres de plomb. Mais on est, d'autre part, en droit d'exiger que cette réaction n'attribue aux corps en présence aucune propriété qu'ils ne possèdent effectivement. C'est ainsi que l'équation

$$2\,C^2H^5OH - H^2O = (C^2H^5)^2O$$

bien que représentant quantitativement la transformation de l'alcool en éther et reproduisant fidèlement l'état primitif et l'état final, ne donne aucune explication sur le mécanisme de la formation de l'éther. En effet, lorsque l'on traite l'alcool par un déshydratant, il ne se forme nullement de l'éther, mais de l'éthylène. L'équation attribue donc à l'alcool une propriété qu'il ne possède pas en réalité. De même, l'équation de Lunge, que j'écrirai pour plus de simplicité

$$2\,SO^2 + Az^2O^3 + O^2 + H^2O = 2\,AzO^2.\,SO^3H$$

qui ne diffère de ma réaction que par un atome d'oxygène en plus pour chaque molécule d'acide sulfureux, me semble ou impossible ou même invraisemblable. Mais on ne saurait me demander de fournir moi-même cette démonstration étant donné que l'équation de Lunge est la plus ancienne et que je propose de la modifier. Ceci est d'autant moins faisable que Lunge indique comme une erreur fondamentale de ma théorie, d'avoir négligé la condition primordiale de la loi des masses actives en ne tenant pas compte de l'action de l'énorme excès d'oxygène en présence, comme l'assure Lunge, qu'on le trouve dans les chambres à marche normale dans lesquelles la réaction entre l'acide sulfureux et l'acide azoteux est portée à son plus grand degré de perfection. Cette objection me semble tout à fait analogue à celle qui consisterait à faire un reproche à un chimiste de poser ainsi l'équation de la réaction de la combustion du carbone dans l'air :

$$C + O^2 = CO^2$$

Cette réfutation est surtout à l'adresse des critiques de M. Trautz (2) qui, aux observations de Lunge ajoute le reproche que je n'ai pas exécuté mes réactions dans les mêmes conditions que celles que l'on rencontre dans les chambres de plomb, notamment en ce qui concerne la concentration de l'acide sulfurique et la température ressortent les raisons pour lesquelles on ne saurait opérer dans ces conditions de ce qui précède : la réaction est tellement rapide que l'on ne saurait ni en suivre les différentes phases ni en saisir les termes intermédiaires.

Ce qui précède permet aisément de comprendre que je maintiens la possibilité de la formation d'acide nitrososulfonique dans le procédé des chambres de plomb suivant l'équation :

(1) $$OAz.\,OH + SO^2 = OAz.\,SO^2.\,OH$$

(1) *Liebigs Ann.*, CCXLVIII, p. 125.
(2) *Z. physikal. chem.*, XLVII, p. 534.

Mais il n'est naturellement pas démontré que la réaction correspondante de Lunge :

$$AzO + AzO^2 + H^2O + 2\,SO^2 + O^2 = 2\,OAzO.\,SO^2.\,OH$$

ne fournit aucunement l'explication de la réaction qu'elle représente ; elle suppose que l'acide sulfureux et l'acide azoteux possèdent la propriété d'être rapidement oxydés par l'oxygène en présence de l'eau. Or, l'on sait que l'acide sulfureux ne possède pas cette propriété et nous montrerons tout à l'heure qne l'acide azoteux ne la possède pas non plus.

A mon sens, l'équation de Lunge ne fournit aucune explication, mais elle suppose que la réaction est, par avance, expliquée. La grosse question est celle-ci : comment l'acide sulfureux, très lentement attaquable dans les conditions ordinaires, est-il très rapidement oxydé en présence de gaz nitreux ?

L'équation de Lunge n'indique pas comment cette réaction s'effectue ; elle indique seulement qu'elle s'effectue ; elle donne bien l'état primitif et l'état final, mais l'état intermédiaire, qui nous importe le plus, manque.

J'ai cherché à remédier à cette défectuosité en établissant mes réactions 1 et 2. Elles reposent sur l'hypothèse d'une propriété que possède réellement l'acide sulfureux de se combiner, à l'état hydraté, avec des dérivés azotés contenant le groupe hydroxyle pour donner des produits renfermant à la fois du soufre et de l'azote, et, en outre, sur la propriété générale de ces produits de se scinder en présence d'un acide en donnant de l'acide sulfurique.

Je ne saurais mieux exprimer ma pensée qu'en reproduisant les termes mêmes dont s'est servi Trautz pour rapporter l'opinion d'Ostwald à ce sujet (1) :

« Tandis que la théorie de Raschig s'appuie sur deux principes empiriques dont manque, il est vrai, la partie essentielle, l'application à la réaction en question elle-même, Lunge et Sorel établissent autant de réactions isolées qu'il y a de réactions différentes à expliquer, procédé formaliste, comme on le voit. Ces théories manquent d'une qualité extrêmement importante au point de vue pratique, celle d'être susceptibles de porter des fruits pour le perfectionnement du procédé industriel. Si l'on se contente d'établir différentes réactions isolées sans établir les différents liens qui les relient, on a bien fait le premier pas nécessaire à l'étude de l'ensemble, mais tout le résultat acquis s'arrête là. Ce n'est qu'en ramenant le tout à un seul ou à un petit nombre de relations simples que l'on peut arriver à un résultat présentant un intérêt pratique. » A ce sujet, Lunge répond que ce n'est pas sa théorie qui est trop compliquée, comme je lui en faisais l'observation en 1888 (2), mais que ce sont les réactions s'accomplissant dans les chambres qui sont elles-mêmes trop compliquées. Ce serait très bien, si c'était exact. Mais, en principe, la nature des choses est beaucoup plus simple qu'on n'est disposé à le croire au premier abord. On doit donc chercher une solution simple sous peine de ne pas trouver la vraie.

J'arrive maintenant à mon équation 2 :

$$OAz.\,SO^2.\,OH + OAz.\,OH = 2\,AzO + HO.\,SO^2.\,OH$$

Lunge profite de la circonstance que je lui ai moi-même reconnu une certaine incertitude pour la repousser. Mais on ne doit pas oublier que la seule incertitude qu'elle présente, c'est qu'il est *possible* qu'elle puisse être remplacée par une autre dans laquelle l'acide perazotique joue un rôle :

$$OAz.\,SO^2.\,OH + 6\,HO.\,AzO = 6\,AzO + H^2SO^4 + HAzO^4 + 2\,H^2O$$

La seule différence pratique existant entre ces deux équations, c'est que, dans la première *tout* l'azote présent est transformé en bioxyde d'azote, tandis que dans la seconde, il n'y en a que les 6/7 ; le dernier septième est supposé à l'état d'acide perazotique. En fait, c'est-à-dire au point de vue de la transformation de l'acide azoteux en bioxyde d'azote grâce à l'intermédiaire de l'acide nitrososulfonique, les deux réactions aboutissent au même résultat ; toute la différence et toute l'incertitude se borne là.

Pour établir l'équation 2, je me suis posé la simple question : quel peut être l'oxyde d'azote qui permet la régénération de l'acide azoteux dans le vase à précipité représentant la chambre de plomb ? Il doit être plus pauvre en oxygène que l'acide azoteux lui-même, car l'oxygène servant à la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique est emprunté à cet acide azoteux lui-même. Ce ne peut être le protoxyde d'azote puisque ce corps est complètement indifférent au point de vue chimique. Dans l'état actuel de nos connaissances, il ne reste donc que le bioxyde d'azote. Ce n'est que si l'on parvenait à découvrir un nouvel oxyde d'azote, intermédiaire entre Az^2O et Az^2O^3 et susceptible d'action à la température des chambres, que l'on pourrait discuter si mon équation 2 est fausse ou seulement douteuse.

Cette découverte n'est nullement impossible, mais, tant qu'elle n'est pas faite, cette discussion ne saurait avoir lieu.

---

(1) *Zeits. physikal. Chem.*, XLVII, p. 537.
(2) *Liebigs. Ann.*, CCXLVIII, p. 138 ; *Berliner Berichte*, XXI, 3238.

Nous arrivons ainsi à mon équation 3 :

$$2\,AzO + O + H^2O = 2\,HO.\,AzO$$

que l'on peut évidemment écrire :

$$2\,AzO + O = Az^2O^3$$

ou encore comme on le faisait autrefois,

$$2\,AzO + O + 3\,H^2O = 2\,Az\,(OH)^3$$

sans que cette équation exprime une différence dans le fait accompli.

Toutes ces équations expriment que le bioxyde d'azote est oxydé en son degré d'oxydation immédiatement supérieur, l'acide azoteux, par l'oxygène fortement dilué d'azote, tel qu'il se trouve dans les chambres de plomb.

Lunge pense avoir démontré (1) que cette oxydation fournit le degré d'oxydation immédiatement supérieur, l'anhydride hypoazotique AzO^2 et m'objecte de n'avoir tenu aucun compte de cette réfutation. Je ne reconnais pas l'exactitude de cette objection et je répondrai seulement que, si ma conférence avait porté sur les réfutations de Lunge, j'aurais traité cette question avec le plus grand soin. Mais ceci n'ayant pas été le cas, je saisis aujourd'hui l'occasion qui m'est offerte d'expliquer pourquoi j'ai dit, à la suite de mon équation 3 : « Ceci est certain ».

Les recherches de Lunge sur la composition des gaz des chambres ont établi avec certitude que la composition des oxydes d'azote correspond, pour la plus grande partie, d'une chambre à marche normale à la formule Az^2O^3. En admettant le cas où l'exactitude de mes équations 1 et 2 serait démontrée, il se formerait réellement du bioxyde d'azote ; il ne resterait pour l'acide azoteux effectivement trouvé dans les gaz des chambres d'autre origine possible que de provenir de l'oxydation de cet oxyde d'azote. En d'autres mots par l'oxydation du bioxyde d'azote en acide azoteux, et par suite, l'équation 3 est démontrée pour tous ceux qui admettent l'exactitude des équations 1 et 2.

Lunge n'admet plus aujourd'hui l'existence de Az^2O^3 à l'état gazeux contrairement à ce qu'il pensait autrefois, mais il suppose que l'on se trouve en présence d'un mélange équimoléculaire de AzO avec AzO^2. Cette circonstance ne modifie en rien ce raisonnement, car Lunge lui-même, indique que ce mélange se comporte comme l'anhydride azoteux Az^2O^3 vis-à-vis des réactifs acides et alcalins. Ceci ne modifie absolument en rien ma théorie. Que le gaz jaune qui remplit les chambres de plomb et possède la composition Az^2O^3 soit tenu pour un corps homogène ou pour un mélange équimoléculaire d'AzO et AzO^2, cela est tout à fait accessoire du moment que l'on est unanime à reconnaître qu'il agit comme Az^2O^3.

Mais Lunge ne manquera pas d'objecter qu'il ne considère pas les équations 1 et 2 comme démontrées et que, par suite, il n'a pas besoin de considérer la réaction 3 comme établie. J'ai donc cherché à établir que la réaction

$$2\,AzO + O = Az^2O^3$$

est exacte lorsque le bioxyde d'azote seul est mis en présence de l'oxygène ; si la transformation en acide azoteux s'effectue dans ces conditions, en dehors de toute chambre de plomb, on ne pourra plus longtemps mettre en doute que cette même oxydation s'accomplisse dans ces chambres. Il est vrai que Lunge a montré que le bioxyde d'azote mélangé avec un excès d'oxygène pur se transforme à peu près quantitativement en AzO^2 (2). Mais je lui ai déjà fait remarquer, en 1888 (3), qu'un essai fait avec de l'oxygène pur n'est nullement décisif, car les conditions sont toutes différentes de celles qui règnent dans les chambres de plomb où l'oxygène entrant en réaction est dilué de plus de 90 °/₀ d'azote. J'ai donc effectué six expériences pour établir ce que que devient le bioxyde d'azote lorsqu'on le mélange avec un excès d'air possédant le même degré d'humidité que celui qui existe dans les chambres de plomb.

Trois de ces expériences furent conduites comme il suit. Un courant de bioxyde d'azote fut lavé par passage dans un flacon contenant de l'acide sulfurique des chambres. Un deuxième tube amenait un courant d'air cinq fois plus rapide et un troisième tube recueillait le mélange gazeux formé pour le dissoudre aussitôt dans l'acide sulfurique concentré. Cet acide sulfurique fut ensuite analysé suivant le procédé de Lunge. On détermina, d'une part, l'azote total à l'aide du nitromètre et, d'autre part, la quantité de permanganate absorbé par les produits nitreux pour se transformer en acide azotique. On établit ainsi que l'acide sulfurique renfermait Az^2O^3 et l'on en conclut que le mélange gazeux renfermait également Az^2O^3, bien qu'il contint quatre fois plus d'oxygène qu'il n'était nécessaire pour la formation d'acide azoteux. Dans une autre série de trois expériences, on employa 10 volumes d'air pour 1 volume de bioxyde d'azote soit huit fois plus d'oxygène qu'il n'est théoriquement nécessaire pour la formation d'AzO^2H. On trouva, de nou-

(1) *Berl. Berichte*, XXI, p. 3236,
(2) *Berl. Berichte*, XVIII, p. 1385.
(3) *Liebig's Aun.*, CCXLVIII, p. 135.

veau, qu'il s'était formé de l'acide azoteux presque pur. Lunge (1) a répété ces expériences avec le même succès.

Mais il dit, l'expérience est vraisemblablement inexactement réalisée, que les gaz n'ayant pu se mélanger complètement et réagir réciproquement les uns sur les autres, précisément en raison d'une trop grande dilution par l'azote, s'il s'était formé, entre autres produits, une quantité notable d'acide perazotique et si le mélange n'étant pas intime contenait, en outre du bioxyde d'azote inaltéré, de l'oxygène, le bioxyde d'azote aurait agi comme réducteur sur l'acide azotique formé préalablement dans l'acide servant à laver les gaz par décomposition de l'acide nitrosylsulfurique. Il serait donc possible d'expliquer la formation d'acide azoteux observée par celle d'acide nitrosylsulfurique lequel une fois formé n'est plus à nouveau oxydé, quel que soit le grand excès d'oxygène libre.

Ainsi Lunge pense que lorsque le bioxyde d'azote n'est qu'à demi oxydé (à l'état d'AzO^2) en raison d'un mélange insuffisant avec l'air, on trouve bien quand même Az^2O^3 par absorption dans l'acide sulfurique concentré mais il estime que cet oxyde AzO^2 fournit avec l'acide sulfurique de l'acide nitrosylsulfurique (dérivé de l'acide azoteux) et de l'acide azotique. Ce dernier serait aussitôt réduit à l'état d'acide azoteux par le bioxyde d'azote inattaqué. Pour réaliser le mélange parfait des deux gaz (AzO et air) et obtenir l'oxydation parfaite du premier, Lunge interposa sur leur parcours un flacon d'un litre sec et rempli de morceau de verre. Les gaz traversaient le flacon aussitôt après avoir été mélangés et étaient ensuite absorbés par l'acide sulfurique. Il obtint effectivement dans ces conditions un acide nitreux renfermant, d'après l'analyse, surtout AzO^2 à côté d'une très petite proportion d'Az^2O^3. J'ai répété son expérience comme il avait reproduit les miennes et suis parvenu au même résultat, de même qu'il avait obtenu les mêmes chiffres que moi en employant un dispositif semblable au mien. La question qui se pose est celle-ci : Avais-je réellement commis une erreur expérimentale, comme le pensait et le pense encore Lunge, en examinant les gaz insuffisamment mélangés ? Ou bien peut-on expliquer la différence des résultats obtenus par ce fait que j'examinerai les gaz quelques secondes après leur mise en contact tandis que Lunge ne les étudiait qu'environ 15 minutes après ce contact. Etant donné ma façon d'opérer je devais trouver le *premier* produit d'oxydation du bioxyde d'azote soit Az^2O^3, tandis que Lunge devait trouver le produit d'une oxydation ultérieure soit AzO^2.

Pour établir laquelle de ces deux façons de voir est exacte, j'ai recueilli le mélange de bioxyde d'azote et d'air dans la soude diluée au lieu de l'acide sulfurique concentré. Si ce mélange contient

$$AzO + AzO^2$$

ce dernier doit fournir avec la soude des molécules égales de nitrite et de nitrate et le premier doit se dégager inaltéré. S'il ne contient que l'anhydride Az^2O^3 il doit se former exclusivement du nitrite.

J'ai donc répété mes anciennes expériences avec une quantité d'air 5 fois ou 10 fois plus grande que celle de bioxyde d'azote. La seule différence était que l'absorption se faisait par la soude 1/10 N en excès. La quantité de gaz absorbée fut déterminée en dosant la soude inaltérée par l'acide chlorhydrique 1/10 N, et leur degré d'oxydation par $KMnO^4$.

Un grand nombre d'essais concordant ont fourni le même résultat qu'autrefois : les gaz recueillis quelques secondes après leur mise en contact contiennent exclusivement l'anhydride Az^2O^3, qu'ils résultent du mélange 1 volume AzO + 5 volume air ou 1 vol. AzO + 10 volumes air ; 15 minutes après, lorsque ces mêmes gaz ont traversé un flacon d'un litre sec, ils ne renferment presqu'exclusivement que du peroxyde AzO^2.

Le bioxyde d'azote mélangé avec un excès d'air se transforme presqu'instantanément en anhydride Az^2O^3 *; ce dernier s'oxyde lentement ensuite en* peroxyde AzO^2. La dilution de l'oxygène par l'azote n'influence donc l'oxydation du bioxyde d'azote que par ce fait que le même produit final AzO^2, qui se forme rapidement aux dépens du bioxyde d'azote et de l'oxygène pur, ne se forme que lentement lorsque l'oxygène est emprunté à l'air. Une expérience de Lunge (2) démontre nettement que le composé Az^2O^3 se forme d'abord comme produit intermédiaire par l'action de l'oxygène sur le bioxyde d'azote. Lunge fait agir le bioxyde d'azote et l'oxygène en présence d'acide sulfurique concentré et obtient uniquement de l'acide nitrosylsulfurique c'est-à-dire une dissolution de l'anhydride Az^2O^3 dans l'acide sulfurique.

La seule explication possible de ce résultat c'est qu'il s'est d'abord formé Az^2O^3 qui a échappé à toute oxydation ultérieure en se combinant aussitôt à l'acide sulfurique.

On comprendra facilement pourquoi j'écris plus haut que l'anhydride Az^2O^3 ne possède pas plus que l'anhydride SO^2 la propriété de s'oxyder *rapidement* au contact de l'oxygène (sous forme d'air tel qu'on le trouve dans les chambres de plomb) et pourquoi l'équation 1 de Lunge.

$$2\,SO^2 + Az^2O^3 + O^2 + H^2O = 2\,AzO^2.\,SO^3H$$

n'est pas d'accord avec mon sens chimique.

(1) *Berl. Berichte*, XXI, p. 3227.
(2) *Berl. Berichte*, **18**, 1388.

Et l'on comprendra en outre, pourquoi je disais au début que je ne croyais nullement à la présence d'énormes quantités de peroxyde d'azote AzO^2 dans les chambres. Lunge ne l'admettait pas lui non plus, avant qu'il n'entreprenne de décider si l'anhydride Az^2O^3 existe à l'état gazeux ou s'il doit être considéré comme une mélange de $AzO + AzO^2$. Aujourd'hui qu'il pense avoir démontré l'exactitude de cette dernière hypothèse, il admet que le gaz Az^2O^3 dont il a reconnu lui-même la présence dans le gaz des chambres ne saurait être autre chose que $AzO + AzO^2$. Mais dans son *Handbuch der Schwefelsäurefabrikation* de **1903**, il considère (p. 673) que l'anhydride azoteux est, à l'état gazeux, susceptible d'une assez longue existence pour que la réaction.

$$2\,SO^2 + Az^2O^3 + O^2 + H^2O = 2\,AzO^2SO^3H$$

puisse avoir lieu. Il aurait également pu choisir la formule.

$$SO^2 + AzO.\,OH + O = SO^2.\,OH.\,OAzO$$

Ainsi parlait Lunge en 1903. Mais en 1904, lorsque Raschig établit une équation dans laquelle l'hydrate de l'acide azoteux HO.AzO joue un rôle, il écrit : « Il commet ainsi une erreur grossière, car tout le monde sait que AzO se transforme quantitativement en acide azotique en présence d'un excès d'oxygène et d'eau, ce qui ne cadre nullement avec la théorie de Raschig. » Cependant je ne vois pas du tout ce que cette question peut avoir à faire avec ma théorie du procédé des chambres de plomb. Car bien que l'eau figure également dans mon équation, on ne rencontre jamais dans les chambres l'*excès* d'eau nécessaire à l'accomplissement de cette réaction bien connue. On n'y rencontre pas non plus l'*oxygène pur* au moyen duquel Lunge (1) a établi cette réaction. Mais ma chambre de plomb réalisée dans un vase à précipité n'est nullement touchée par cet argument et j'ai effectué des douzaines d'essais pour établir les produits formés par le bioxyde d'azote, l'air et l'eau. J'opérais avec un flacon d'un litre, renversé sur la cuve à eau, dans lequel on introduisait 40 centimètres cubes de bioxyde d'azote, puis des quantités d'air variant entre 50 et 500 centimètres cubes. Le premier volume correspond à l'équation

$$4\,AzO + O^2 = 2\,Az^2O^3$$

le dernier à un excès de 9 volumes d'air. Le flacon était ensuite aussitôt bouché puis agité vivement jusqu'à complète absorption des vapeurs rutilantes d'abord formées. L'eau fut alors examinée au point de vue de sa teneur en acides azoteux et azotique par la méthode indiquée plus haut. Le résultat est le suivant : 40 centimètres cubes d'oxyde azotique AzO et 50 centimètres cubes d'air donnent de l'acide azoteux pur ; ce qui démontre à nouveau qu'il y a eu formation d'anhydride Az^2O^3. En employant de plus grandes quantités d'air on obtient des mélanges d'acides azoteux et azotique, mais la proportion d'acide azotique trouvé ne correspondit jamais à celle d'oxygène contenu dans l'air. Et, chose importante, même avec les plus grands excès d'air le rapport moléculaire entre $HAzO^2$ et $HAzO^3$ ne dépassa jamais 1 : 1. En d'autres termes, le bioxyde d'azote n'est jamais oxydé quantitativement en acide azotique en présence de beaucoup d'eau ; l'oxydation ne va jamais que jusqu'au peroxyde AzO^2 quelque soit l'excès d'air et le composé AzO^2 se dissout dans l'eau en donnant un mélange équimoléculaire d'acides azoteux et azotique $HAzO^2$ et $HAzO^3$ (2).

Nous voyons donc que le bioxyde d'azote, même en présence d'une grande quantité d'eau, ne donne que de l'acide azoteux lorsque l'oxygène lui est fourni en quantité étroitement limitée. On ne peut donc plus douter que dans le vase à précipité, dans lequel je réalise les réactions qui s'effectuent dans les chambres de plomb et où le bioxyde d'azote dégagé continuellement ne tarde pas à absorber tout l'oxygène disponible, il s'effectue exactement la même réaction.

Nous voyons en outre que l'équation 3 :

$$2\,AzO + O = Az^2O^3$$

n'est non seulement pas fausse mais si exacte dans les conditions qui règnent dans les chambres de plomb que tout autre réaction apparaît fausse. Nous avons reconnu que la présence de l'acide nitrosylsulfurique ne peut être décelée avec certitude dans les chambres, pas plus que ne peut être démontrée la présence du peroxyde AzO^2, en dehors des dernières parties des chambres où la réaction est déjà affaiblie.

Contrairement à la remarque finale de Lunge, je me permettrai donc de poser la question inverse : Que reste-t-il des combinaisons qui doivent se trouver en énormes quantités dans toute chambre de plomb et imprimer un caractère particulier aux réactions qui s'y accomplissent ?

Que reste-t-il de la théorie basée sur leur existence ?

---

(1) *Berl. Berichte*, **18**, p. 1387.

(2) On voit ici pourquoi la régénération de l'acide azotique au moyen de tours à ruissellement alimentées d'eau ne peut jamais donner un rendement s'approchant quelque peu de la théorie. Seule la tour de Gay-Lussac alimentée d'acide sulfurique permet d'atteindre ce résultat, car elle ne fournit pas du tout d'acide azotique mais exclusivement de l'acide azoteux.

Où trouver la justification de la proposition (15) de Lunge : « On ne peut considérer comme exacte aucune théorie basée sur la réduction des gaz azotés allant jusqu'à la formation du bioxyde d'azote AzO ; car celle-ci entraîne nécessairement celle de peroxyde Az^2O^4 libre et par suite celle d'acide $HAzO^3$. » Cette affirmation donna à Lunge l'occasion d'abandonner la théorie de Berzélius qu'il avait défendue tout d'abord et qu'il attribue maintenant à R. Weber et Hasenclever et l'entraîna à se vouer à la reconstruction et au remaniement des idées de Davy.

Nous dirons au contraire : les seuls dérivés azotés que l on rencontre en forte proportion dans les chambres sont l'oxyde azotique AzO et l'anhydride Az^2O^3 et nous devons leur détermination aux travaux de Lunge lui-même. Il est regrettable que Lunge ait lui-même rejeté l'oxyde AzO et ne lui reconnaisse qu'un rôle secondaire et qu'il ait également méconnu l'anhydride Az^2O^3 en supposant qu'il s'est scindé en AzO et AzO^2. Il n'est pas exact de conclure, du fait que le composé Az^2O^3 ne peut subsister d'une façon permanente à l'état gazeux, de conclure qu'il ne saurait exister pendant le court espace de temps qui lui est nécessaire pour rencontrer une molécule d'acide sulfureux dans l'atmosphère des chambres de plomb.

Les expériences qui précèdent permettent au contraire de conclure que ce n'est pas exagéré de supposer qu'il peut exister pendant quelques minutes. Le bioxyde d'azote et l'acide azoteux sont précisément les corps qui, pour employer le mot de Lunge lui-même, impriment aux réactions leur caractère particulier. Tous ceux qui ont dirigé une chambre de plomb pendant aussi peu de temps que ce soit ne peuvent s'empêcher de reconnaître que le bioxyde d'azote joue le rôle principal à la partie antérieure des chambres où la réaction est la plus énergique, la température la plus élevée et la formation d'acide sulfurique la plus active, car c'est à cet endroit que la couleur des gaz est précisément la plus claire.

Il ressort également des travaux de Lunge que l'anhydride Az^2O^3 est le dérivé azoté caractéristique dans la partie principale des chambres où la réaction s'accomplit le plus aisément.

Tout à fait à la fin, là où la chambre se refroidit et où la réaction se ralentit et ne fournit que de rares gouttes d'acide étendu, on trouve finalement aussi une petite quantité de peroxyde AzO^2, indice de faiblesse sénile de la réaction.

Et c'est précisément ce peroxyde d'azote que Lunge admet maintenant comme caractéristique pour toute la chambre. Il ne peut, ni ne doit soutenir longtemps cette opinion et devra nécessairement retourner à la théorie de Berzélius, Weber et Hasenclever qu'il a simplement modifiée, car elle repose sur des données erronées en ce qui concerne la façon d'être du premier dérivé, le bioxyde d'azote.

Si nous reprenons la supposition que tout le procédé des chambres de plomb puisse être représenté par les deux simples équations

(1) $$H^2O + Az^2O^3 + SO^2 = 2\,AzO + H^2SO^4$$

(2) $$2\,AzO + O = Az^2O^3$$

la question qui se posera est celle-ci : l'acide azoteux est-il réellement un oxydant ? L'acide sulfureux est-il un corps réducteur ? Peut-on admettre que l'acide azoteux qui est formé avec un grand dégagement de chaleur et qui résulte d'une réaction extraordinairement rapide du bioxyde d'azote possède assez peu de cohésion interne pour qu'il puisse céder promptement son oxygène à l'acide sulfureux, corps caractérisé par la difficulté avec laquelle il fixe l'oxygène et cela en reformant du bioxyde d'azote ? Et pourquoi ce transport d'oxygène apparent ne s'effectue-t-il qu'en présence de l'eau ? Pourquoi la réaction

$$Az^2O^3 + SO^2 = 2\,AzO + SO^3$$

n'a-t-elle pas lieu.

Si l'on veut bien se rappeler que l'acide azoteux en solution aqueuse ne possède aucune propriété oxydante marquée et que l'acide sulfureux ne présente aucune propriété réductrice saillante ; si l'on se souvient, en outre, que ces deux corps mis en présence l'un de l'autre se combinent avec une extrême rapidité en donnant un produit intermédiaire, l'acide nitrososulfonique qui se décompose aussitôt en formant de l'acide sulfurique donnant ainsi l'impression que l'acide azoteux a oxydé l'acide sulfureux, et si l'on se rappelle que cette même oxydation apparente s'effectue également dans les chambres de plomb, on se demandera avec juste raison si cette apparence ne pourrait être trompeuse.

N. D. L. R. — Dans toute cette discussion les auteurs emploient souvent le terme : *bioxyde d'azote* pour désigner AzO, appelé plus correctement maintenant *oxyde azotique*. Le véritable bioxyde serait AzO^2 ; les désignations de *peroxyde d'azote anhydride hypoazotique*, employées ici pour spécifier ce corps empêchent toute confusion.

Nouvelles remarques relatives à la théorie du procédé des chambres de plomb.

Par **M. G. Lunge.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1905**, p. 60.)

Ma courte critique sur la conférence faite par Raschig, à Heildelberg [1], m'a valu une longue réponse de la part de celui-ci. Je me vois donc dans l'obligation de reprendre la plume sur ce sujet, tout en espérant que ce sera pour la dernière fois...

...Pour abréger cet article, je m'abstiendrai de reproduire les indications bibliographiques se rapportant à des faits bien connus. Le lecteur qui désirerait se reporter aux mémoires originaux trouvera ces indications dans mon ouvrage *Handbuch der Schwefelsäurefabrikation*, et, en outre, dans un long article de Max Trautz, sur la chimie physique du procédé des chambres de plomb [2] travail dont la bibliographie est très complète et faite avec un soin tout particulier.

Raschig estime que le travail de Trautz est en plusieurs points favorable à sa théorie. J'ai déjà indiqué à quel point je pense que cette opinion est peu justifiée. Trautz pense (*l. c.*, p. 535) que la théorie de Raschig présente l'avantage de permettre de déduire tous les cas d'un seul et même principe. On sait que ce principe est le suivant : les dérivés azotés contenant un groupe hydroxyle directement relié à l'atome d'azote fournissent avec les dérivés de l'acide sulfureux des produits de condensation, formés avec élimination d'eau, qui se décomposent par hydrolyse en acide sulfurique et oxyde d'azote d'un degré inférieur. Ce même auteur fait à la théorie de Raschig les objections suivantes : les essais n'ont pas été effectués avec de l'acide sulfurique possédant le même degré de concentration et la même température que celui que l'on trouve dans les chambres, et il n'est pas prouvé que, dans ces conditions, ce soit la réaction indiquée qui prédomine ; en outre, Raschig ne démontre pas que l'acide nitrosylsulfurique dont la présence peut être décelée dans toutes les chambres de plomb a été remplacé, même partiellement, par l'azote azoteux.

Uu certain nombre d'objections encore plus importantes viennent renforcer celles-ci comme nous le verrons par la suite. Trautz aurait pu ajouter : « On peut tenir pour non recevable une réaction intermédiaire hypothétique dans laquelle l'existence, même momentanée, du corps intermédiaire ne peut être aucunement décelée dans les conditions où cette réaction s'effectue. » Ce critérium fait défaut en ce qui concerne l'acide nitrososulfonique hypothétique de Raschig. Trautz lui-même (p. 605) indique qu'il n'est jamais parvenu à préparer cet acide ou à réaliser une réaction démontrant son existence. Par contre, ce même expérimentateur a trouvé que, à la température ordinaire aussi bien que dans les conditions régnant dans les chambres de plomb, des corps comme SO^2, O, AzO ou AzO^2 se combinent, en présence d'une petite quantité d'eau, pour donner de l'acide nitrosylsulfurique. La vitesse de cette réaction est telle qu'elle ne peut être mesurée et, en présence d'une quantité d'eau plus considérable, ce corps se décompose instantanément en donnant de l'acide sulfurique.

Dans le schéma établi par Trautz pour expliquer les réactions s'effectuant dans les chambres de plomb, l'acide nitrosylsulfurique joue le principal rôle et l'acide nitrososulfonique est désigné comme entièrement hypothétique. En raison de la vitesse des réactions, on n'a pu décider laquelle de ces réactions prédomine, et il est vraisemblable qu'il y a beaucoup d'autres réactions encore inconnues qui participent à la formation de l'acide sulfurique, ce qui s'explique par le très grand nombre de produits de condensation que forment les acides azotés avec l'acide sulfurique. La question de savoir quelles sont les réactions qui jouent le plus grand rôle dans les chambres de plomb ne peut être résolue à l'aide des moyens dont nous disposons actuellement.

Les travaux de Trautz ne démontrent nullement, comme l'assure Raschig, que l'acide nitrosylsulfurique soit un produit accessoire et encore moins un sous-produit nuisible. Ceci ressort nettement du fait que la plus grande partie des recherches de Trautz, recherches effectuées au péril de sa santé et avec des appareils extrêmement ingénieux, se rapportent à l'étude des propriétés de l'acide nitrosylsulfurique et des états d'équilibre avec des composés tels que : AzO, AzO^2, Az^2O^4, $HAzO^2$, $HAzO^3$ à différents degrés de concentration et de température.

Trautz dit que s'il n'est pas indispensable pour l'établissement d'une théorie que le corps intermédiaire ait été réellement isolé *in concreto*, il n'est pas moins indispensable que sa formation passagère ait été *sûrement* établie. Je suis entièrement de cet avis, et la majorité des chimistes conviendra que l'on ne doit avoir recours à l'emploi de corps entièrement hypothétiques que lorsque l'on ne peut trouver aucune explication suffisante pour éclaircir une réaction déterminée, s'appuyant sur des corps connus ou directement décelés, comme c'est le cas ici. Il est bien évident que l'explication des réactions dites d'autoxydation n'aurait guère trouvé de créance si l'eau oxygénée qui s'y forme comme produit intermédiaire n'avait été un corps parfaitement connu et, en outre, si on avait pu déceler la présence de ses produits de décomposition dans un grand nombre de ces réactions. S'il n'en avait pas été ainsi, on aurait pu dire à bon droit que ces réactions n'existaient pas et ne s'effectuaient que sur le papier.

Pour toutes ces raisons, je ne puis m'associer aux vues de Trautz qui tient également compte des équations établies par Raschig et de celles qui admettent la présence de l'acide nitrosylsulfurique. Je ne puis surtout reconnaître que les premières méritent la préférence parce qu'étant plus simples elles ont plus de chances de représenter les faits exacts. Cette façon de voir n'a qu'une valeur philosophique et elle est très contestable dans un cas concret, comme celui qui nous occupe. Ce raisonnement n'est d'ailleurs pas conciliable avec la condition indiquée par Trautz lui-même qui veut que l'existence momentanée du corps intermédiaire puisse être décelée dans des conditions mêmes où s'effectue la ré-

(1) *Monit. scient.*. **1905**, mars. — (2) *Zeits. physikal Chem.*, **1903**, XLVII, p. 513 à 610.

action. Non seulement Raschig n'est pas parvenu à obtenir son acide nitrososulfonique, même à l'état de traces, mais les réactions, par lesquelles il cherche à rendre vraisemblable son existence passagère s'effectuent dans des conditions différant énormément de celles qui existent dans les chambres de plomb. Même dans son expérience réalisant, d'après lui, une chambre de plomb dans un vase à précipité, nous ne trouvons d'autre résultat tangible que de démontrer que l'acide azoteux oxyde catalytiquement l'acide sulfureux en présence d'oxygène. Ce fait peut parfaitement trouver son explication par la formation momentanée d'acide nitrosylsulfurique qui, se formant en solution très diluée, est immédiatement détruit par hydrolyse. Il n'existe pas l'ombre d'une preuve pour démontrer que dans l'expérience de Raschig, où l'oxygène est en excès, l'acide nitrosylsulfonique se soit formé, même d'une façon passagère, et l'existence de ce corps reste pour moi entièrement hypothétique.

On ne peut nullement prétendre que la théorie de Raschig a pour avantage la simplicité, si l'on compare les nombreuses équations expliquant les transformations successives des matières premières avec mes deux réactions. Si je donne un certain nombre de réactions accessoires à côté de celles-là, cela ne prouve pas que ma théorie soit trop compliquée, car les unes reproduisent les équations fondamentales suivant que l'on admet que les matières premières sont à tel ou tel état et les autres représentent des réactions accessoires réelles qui s'effectuent dans des conditions anormales de température ou de proportions des éléments à combiner. Trautz admet lui-même (p. 557) qu'il n'est pas douteux que la marche des chambres ne soit le résultat final d'un très grand nombre de réactions isolées. La simplicité ne peut donc être invoquée comme un avantage de telle ou telle théorie du procédé des chambres de plomb.

Je n'irai pas aussi loin que Raschig qui prétend maintenir sans aucune variation les vues qu'il émettait il y a dix-sept ans, et qui affirme avoir raison sur tous les points. J'ai déjà eu l'occasion de montrer que je n'avais aucune fausse honte à reconnaître mes erreurs, et je vais le prouver à nouveau. Je me suis efforcé, pendant des années, de prouver que les gaz des chambres renfermaient essentiellement le composé Az^2O^3 (anhydride azoteux), que ce corps pouvait être obtenu en grandes quantités à l'état de gaz (ou de vapeurs) et qu'il se formait, comme l'admettait Berzélius, il y a 70 ans, par l'action de l'oxygène sur un excès de bioxyde d'azote, c'est-à-dire lorsque l'oxygène n'était pas en quantité suffisante pour donner lieu à la réaction $AzO + O = AzO^2$ ou que le mélange des gaz était insuffisant. Cette façon de voir ne me paraissait pas inconciliable avec les arguments présentés d'abord par Luck (1), puis par Moser (2), et enfin par O. N. Witt (3). Ni à ce moment, ni quelques années plus tard, je ne pus me rendre compte de la valeur de ces objections basées les unes sur l'examen spectroscopique, les autres sur les propriétés chimiques, et je défendis ma façon de voir, laquelle coïncidait non seulement avec celle de Berzélius, mais encore avec celle de R. Weber et autres, contre toutes les attaques dont elle fut l'objet de divers côtés. Mais lorsque Ramsay et Cundall m'eurent opposé des objections plus convaincantes, je me demandai moi-même si la solution du problème ne devait pas être cherchée d'un autre côté. J'entrepris aussitôt l'étude de cette question avec l'aide de Georges Porschnew, chimiste remarquablement doué et malheureusement mort peu de temps après. Cette étude fut faite avec l'aide de méthodes ne donnant pas prise aux objections déjà présentées, et nous ne tardâmes pas à démontrer de façon irréfutable que l'anhydride azoteux se décompose en majeure partie, au moment de sa vaporisation, en oxydes AzO et AzO^2. *Il fut ainsi prouvé que l'anhydride* Az^2O^3 *ne pouvait exister* qu'en très petites quantités à l'état gazeux. Je n'hésitai pas à publier le résultat de ces recherches, au risque de m'exposer aux railleries de mes anciens adversaires. Il est curieux que cette franchise n'ait pas empêché Raschig de me reprocher mon ancienne façon de voir, abandonnée par moi comme erronée, alors que la formation de l'anhydride Az^2O^3 comme produit principal dans les gaz des chambres est indispensable à l'existence de sa théorie. Il est aussi bizarre que Raschig prétende aujourd'hui que l'anhydride Az^2O^3 se forme et existe en grande quantité à l'état de vapeur, et qu'il affirme que les gaz des chambres doivent leur couleur rouge à l'anhydride Az^2O^3 et non au mélange d'oxydes AzO et AzO^2.

Conformément à mon principe de reconnaître spontanément les erreurs que j'ai pu commettre, je n'hésiterai pas un instant à me rallier à la théorie de Raschig dès que l'on m'aura fourni pour cela des raisons suffisantes. Mais je ne puis reconnaître pour tel le fait de tracer sur le papier quelques réactions admettant la formation intermédiaire de l'acide nitrososulfonique. Même si l'existence de ce corps était démontrée, ce qui est d'ailleurs possible, il ne suffirait pas de prouver qu'il se trouve, lui ou ses dérivés, à l'état de traces infimes dans les chambres de plomb, pour que l'on doive aussitôt admettre qu'il joue un rôle principal dans les réactions s'effectuant dans ces chambres.

Il faudrait d'abord prouver que l'acide nitrososulfonique, jusqu'ici entièrement hypothétique, *doit* se former dans les conditions de concentration, de température, d'excès d'acide sulfureux et d'oxygène qui existent dans ces chambres, démonstration qui est suffisamment faite pour mon acide nitrosylsulfurique. Et, à ce moment, on sera encore en droit d'exiger la preuve que, dans les conditions régnant dans les chambres et, en particulier, en présence de l'excès d'oxygène qui s'y trouve, l'acide nitrososulfonique se forme le premier et en quantité prédominante.

Tous les lecteurs attentifs ne pourront manquer de reconnaître la justesse de ces observations, et verront que ces conditions ne sauraient être remplies tant que le corps intermédiaire n'a pas été obtenu, ne serait-ce qu'à l'état de traces.

Raschig pense avoir trouvé une démonstration indirecte de l'existence, tout au moins passagère, de son corps intermédiaire. En 1887, il a reconnu que l'acide contenu dans la première chambre de l'un des systèmes des usines « Rhénania » renfermait une faible trace d'ammoniaque et donnait la réaction de l'acide sulfureux, au lieu de fournir la réaction de l'acide azotique. J'ai montré à cette époque (*Berichte*, XXI, 69 et 3230) que la présence de traces d'ammoniaque, si faibles que l'essai à blanc fait avec les mêmes réactifs ne pouvait l'établir de façon absolument certaine, ne pouvait être tenue pour expliquée par la formation hypothétique de l'acide dihydroxylamine-sulfonique. En effet, la réduction

(1) *Z. anal. Chem.*, **1896**, 402. — (2) *Wied. Ann.*, **1877**, II, 139. — (3) *Berichte*, **1878**, XI, p. 755.

des acides de l'azote à l'état d'ammoniaque est un fait bien connu depuis longtemps et employé pour le dosage de ces corps, sans que l'on ait eu besoin de recourir à l'hypothèse de Raschig pour l'expliquer. Comme je l'ai démontré avec J. H. Smith, la réduction des nitrites par les sulfites pour donner de l'ammoniaque est un fait constaté tous les jours au cours de la fabrication de la soude caustique. Et cette réduction s'effectue dans un cas à une température et une concentration telles que Raschig lui-même ne saurait l'expliquer par l'application de son hypothèse basée sur des expériences faites à la température ordinaire et dans des solutions très diluées. La chaudière chauffée au rouge et contenant de la soude caustique en fusion dégage à un certain point de la réaction une grande quantité d'ammoniaque que l'on peut récupérer industriellement (voir mon ouvrage, *Handbuch der Soda-industrie*, 2[e] édition, II, p. 679). Ces conditions expérimentales sont tellement différentes de celles dans lesquelles Raschig fait réagir l'acide azoteux sur l'acide sulfureux, et l'on ne saurait attribuer dans les deux cas la formation d'ammoniaque à la production intermédiaire du même acide nitrososulfonique.

Dans son dernier article, Raschig parle de nouveau de la formation d'ammoniaque dans les chambres dont l'acide renferme de l'anhydride sulfureux. Il dit à ce sujet que la quantité d'ammoniaque est « tellement grande que l'on peut la déceler immédiatement par le réactif de Nessler, après simple neutralisation de l'acide par la soude caustique »

Je n'ai pas besoin de rappeler que la réaction de Nessler est une des plus sensibles de la chimie analytique ; il n'est pas facile de ne pas l'obtenir dans un laboratoire ordinaire, de même que la raie du sodium dans le spectroscope. Il suffit, par exemple, que quelqu'un ait fumé un moment dans le laboratoire pour qu'elle apparaisse aussitôt. Dans l'analyse des eaux on décèle fréquemment un millième de milligramme d'ammoniaque par litre. L'expérience citée par Raschig ne permet donc nullement de conclure à la présence de *grandes* quantités d'ammoniaque.

Sur cette même question, Raschig me reproche de n'avoir pas dit un seul mot de la formation d'ammoniaque dans les chambres, au cours de mon ouvrage sur la fabrication de l'acide sulfurique. Ce reproche est injustifié ; pour ne pas augmenter encore l'étendue de cet ouvrage, j'ai dû abréger fortement la partie théorique et résumer brièvement mes propres travaux antérieurs. Sur la théorie de Raschig qui était non seulement morte, mais enterrée, d'après ma franche façon de voir, je n'ai mis qu'une demi-page. Comment aurais-je pu trouver la place pour parler de la formation exceptionnelle de traces d'ammoniaque, fait qui n'avait été cité que par Raschig et, qu'il y a déjà 16 ans, je considérais moi-même comme anormal, sans aucune importance, et dû à une réaction tout à fait accessoire (*Berichte*, XXI, 70 et 3230). Raschig ne saurait donc me reprocher, comme un fait impardonnable, de ne pas avoir parlé de cette formation d'ammoniaque. Lorsqu'il prétend que personne autre que lui n'a pu expliquer cette formation et qu'il voit là une preuve essentielle à l'appui de sa théorie, il pousse les choses à l'extrême.

J'ai moi-même, en 1888, expliqué cette formation par l'action bien connue de l'hydrogène naissant ; de plus, j'ai démontré cette même formation par l'action des sulfites sur la soude caustique fondue. Enfin, j'ai déjà dit en 1888, et je répète expressément aujourd'hui que, si la théorie de Raschig était exacte, l'ammoniaque ne se formerait pas exceptionnellement et en quantités infimes, mais qu'elle se trouverait au contraire d'une façon générale et en quantités importantes. En effet, il ne s'agit pas ici d'un produit instable, formé comme terme intermédiaire et disparaissant à nouveau, mais, au contraire, d'un produit final apparaissant comme dernier terme d'une série de réactions et parfaitement stable. Cette conclusion peut être tirée des propres affirmations de Raschig.

Un autre produit final et stable exigé par la théorie de Raschig est le protoxyde d'azote (Az^2O). Ce corps doit toujours se former aux dépens de l'acide nitrososulfonique lorsque ce composé ne rencontre pas, au moment même de sa formation, un excès d'acide azoteux. Comme il existe dans chaque chambre un grand nombre de points où l'acide azoteux n'est pas présent en excès, et que le protoxyde d'azote, une fois formé, est absolument stable, il devrait y avoir, si l'on admet la théorie de Raschig, de très grandes quantités de protoxyde d'azote dans chaque chambre, et il devrait en résulter une perte correspondante en acide azotique au cours de la fabrication. Ai je besoin de dire qu'il n'en est nullement ainsi ? Jusqu'ici, le protoxyde d'azote n'a jamais été décelé directement dans l'atmosphère des chambres de plomb, et il n'y existe qu'en très petites quantités, dont la formation a été expliquée depuis très longtemps, et par des voies très différentes de celle de Raschig. On sait, en outre, que la perte en acide azotique est actuellement si faible dans les chambres bien conduites qu'elle peut être complètement attribuée à l'entrainement mécanique par l'acide des chambres et les gaz dégagés. Cette cause de perte réduit à une proportion extrêmement restreinte les pertes par réduction à l'état de protoxyde d'azote et d'ammoniaque.

Trautz aurait dû tenir compte de ce fait, lorsqu'il donne comme un avantage de la théorie de Raschig la raison qu'elle permet d'expliquer les réactions s'effectuant dans les chambres en partant d'un principe général. On doit aussi tenir compte des réactions accessoires qui, d'après cette théorie, devraient donner lieu à la formation de sous produits stables et ne pouvant servir à la régénération de l'oxyde azotique AzO ou de l'anhydride Az^2O^3. Ces sous-produits ne se trouvent qu'en très minime quantité dans les chambres, tandis que, d'après la théorie de Raschig, ils devraient y exister en grande quantité. Comme les réactions qui leur donnent naissanc ene sont pas réversibles, ces sous-produits ne pourraient disparaitre à nouveau par cette voie.

Tandis que Raschig rejette ma théorie tout entière et refuse de faire aucune concession à mes façons de comprendre les réactions s'effectuant dans les chambres de plomb, j'irai aussi loin que mes convictions et les faits me le permettent. J'accorderai notamment que l'on peut imaginer que ses réactions s'effectuent en certains points des chambres, là où se trouve un excès local de gaz nitreux et un manque d'oxygène ; il peut, jusqu'à un certain point, arriver que les traces d'ammoniaque et de protoxyde d'azote que l'on observe çà et là proviennent de cette réaction. Je dis : l'on peut imaginer, car ceci est purement hypothétique, et l'on ne doit pas prendre cette théorie en considération tant que l'on

n'aura pas démontré la présence de l'acide nitrososulfonique (ou de ses dérivés) dans l'acide des chambres, ne serait-ce qu'à l'état de traces. L'existence de l'ammoniaque et du protoxyde d'azote ne prouve rien à cet égard, car cette existence est facile à expliquer par d'autres réactions. Lorsque cette démonstration sera faite, on sera encore en droit de se demander : est-il justifié d'attribuer la formation de la majeure partie de l'acide sulfurique à cet ensemble de réactions dont l'existence n'est basée que sur la découverte de traces des composés signalés par Raschig dans des conditions tout à fait différentes ? Si l'on *admet*, comme tout le monde le fait, à l'exception de Raschig, que l'acide nitrososulfurique existe en grandes quantités dans les chambres de plomb, on aura beaucoup de peine à admettre que l'existence de traces des corps de Raschig dans ces mêmes chambres constitue une preuve suffisante du fait que ce corps joue le rôle principal. Dans le cas où la démonstration de cette existence viendrait à être faite, elle devrait être attribuée, d'après toutes les lois de la vraisemblance, à une réaction accessoire, et cela pour deux raisons : d'abord à cause de sa rareté et de sa quantité minime, ensuite par le fait de l'invraisemblance qu'il y a de l'oxygène répandu dans tout le volume de la chambre qui ne participe pas à la réaction dès le début. Mais, les corps de Raschig n'ayant été trouvés jusqu'ici dans une aucune chambre de plomb, ni exceptionnellement, ni à l'état de traces, leur rôle éventuel comme sous-produit ne saurait être pris en considération pour le moment.

Passons maintenant à l'examen détaillé des points particuliers sur lesquels Raschig me contredit. Raschig n'admet pas que l'acide contenu dans les chambres renferme de l'acide nitrosylsulfurique ; d'après lui, ce ne serait autre chose qu'une dissolution d'acide azoteux dans l'acide sulfurique étendu, solution absolument comparable à celle de 3 à 4 kilogrammes d'anhydride Az^2O^3 dans 10 000 litres d'eau. Mais l'on sait parfaitement que ces solutions aqueuses, aussi bien que les dissolutions dans l'acide sulfurique réellement étendu, sont très instables et se décomposent en oxyde AzO et acide $HAzO^3$ par élévation de température. Au contraire, les solutions d'acide nitrosylsulfurique dans l'acide sulfurique concentré possèdent une extraordinaire stabilité.

Elles ne sont pas décomposées, même par une ébullition prolongée ; bien au contraire, l'acide azotique qu'elles peuvent contenir est transformé en SO^5AzH avec perte d'oxygène. L'acide sulfurique de concentration intermédiaire tient le milieu entre ces degrés extrêmes de stabilité ; l'acide possédant la concentration de celui qui se trouve dans la tour de Gay-Lussac et celui qui se condense sur les parois des chambres ne contiennent presqu'exclusivement que la forme stable, c'est-à-dire SO^5AzH, tandis que dans l'acide ordinaire des chambres, renfermant une plus grande proportion d'eau, l'hydrolyse est allée un peu plus loin. Cependant, ce dernier acide contient encore la plus grande partie de l'azote à l'état de SO^5AzH, ainsi que le montre la grande stabilité de sa teneur en acide azotique. Les nombreux travaux faits sur ce sujet par Sorel et par moi même, en collaboration avec Marchlewski, Trautz, etc., démontrent surabondamment que, dans l'atmosphère des chambres, presque tous les acides d'azote doivent être contenus sous forme de SO^5AzH, car l'hydrolyse, qui exige la présence de l'eau liquide, ne s'effectue que très progressivement et au fur et à mesure que le mélange des gaz s'effectue. L'acide nitrosylsulfurique est alors dissous dans l'acide sulfurique suffisamment concentré. Sorel admet qu'il y a dissolution purement physique de l'anhydride Az^2O^3 dans l'acide sulfurique ; cette façon de voir est contredite par ses propres expériences et en outre par Trautz lui-même (p. 526) : « Nous pouvons donc exprimer ceci comme il suit : la vitesse d'hydrolysation (de l'acide nitrosylsulfurique) est très grande. »

Raschig dit à ce sujet que, même si l'acide des chambres renfermait de l'acide nitrosylsulfurique, celui-ci ne pourrait jamais dépasser la proportion de 0,1 %. Il me suffirait de répondre à ceci que l'acide nitrosylsulfurique ne se forme que comme produit intermédiaire, et qu'il se décompose avant d'avoir pu parvenir jusqu'à l'acide précipité sur la cuvette des chambres. Mais je répondrai seulement : c'est précisément là le point sensible de la théorie du procédé des chambres de plomb, théorie existant depuis plus de 100 ans et que je me suis attaché à développer. Cette proportion de 0,1 % représente une quantité considérable d'acide nitrosylsulfurique. si on la rapporte aux 1 500 à 2 000 tonnes d'acide sulfurique existant dans toute fabrique de moyenne importance. Et nous ne tenons pas compte ici de l'existence des produits nitreux dans la tour de Gay-Lussac, pas plus que de ceux qui renferment les vapeurs acides contenues dans l'atmosphère des chambres ; or, on sait que ces vapeurs sont beaucoup plus riches en produits nitreux que l'acide recueilli dans la chambre elle-même. Il est d'ailleurs possible, dans certaines circonstances, de diriger la marche des chambres, de telle façon que l'acide condensé dans la chambre, suivant immédiatement le Glover, contienne une petite quantité d'acide sulfureux libre. Cet acide peut d'ailleurs contenir simultanément une petite quantité d'acide nitrosylsulfurique. Mais l'acide condensé dans l'intérieur de ces chambres elles-mêmes ou sur les parois doit toujours être nitreux. Si la disparition de la réaction nitreuse de l'acide recueilli sur la cuvette des chambres ne présente pas d'inconvénients, je n'en maintiens pas moins qu'elle est l'indice manifeste d'une marche très défectueuse, lorsqu'elle apparaît dans l'acide obtenu par condensation des vapeurs acides, sur les parois de ces mêmes chambres.

Raschig se demande comment j'ai pu arriver à calculer les milliers de kilogrammes d'acide nitrosylsulfurique existant dans les chambres de plomb. Il est bien entendu que je n'ai pas voulu parler d'une seule chambre, mais de toutes les chambres d'une fabrique et, en outre, non seulement de l'acide condensé, qu'elles renferment, mais aussi des vapeurs acides beaucoup plus riches en produits nitreux. La réponse à cette question est déjà faite puisque nous venons de voir que l'acide contenu dans la cuvette des chambres d'une fabrique d'importance moyenne peut contenir 200 kilogrammes d'acide nitrosylsulfurique.

J'apporte d'ailleurs des chiffres à l'appui de mes assertions. Je me suis fait envoyer des échantillons d'acides de la fabrique Uetikon située sur les bords du lac de Zurich et je les ai titrés par le permanganate en vue de déterminer leur teneur en produit nitreux. L'acide des chambres de densité 1,515, contenait 0,000255 gr. de Az^2O^3 soit 0,000852 de SO^5AzH c'est-à-dire 0,085 % (en poids) d'acide nitrosylsulfurique.

L'acide condensé sur les parois, de densité 1,527, renfermait de 0,000714 de Az^2O^3 soit 0,00238 de SO^5AzH ou encore 0,24 % en poids d'acide nitrosulfurique. Si l'acide condensé avait été recueilli au centre même de la chambre, au lieu de l'être sur les parois, la teneur en produits nitreux aurait été encore plus élevée ; en effet, le refroidissement occasionné par l'air extérieur entraîne la condensation d'une petite quantité d'eau sur les parois des chambres, et cette eau favorise la dénitration de l'acide. Le volume total des chambres de plomb de cette fabrique est de 20 000 mètres cubes et leur surface de 2 700 mètres carrés ; en pleine marche, la quantité d'acide en réserve dépasse 2 000 tonnes, parfois même de beaucoup. Ces 2 000 tonnes renferment, à raison de 0,085 % SO^5AzH, 1 700 kilogrammes d'acide nitrosylsulfurique. Si nous admettons que l'atmosphère des chambres renferme le quart de cette quantité d'acide, soit 500 tonnes, nous avons de nouveau, à raison de 0,24 % : 1 200 kilogrammes d'acide nitrosylsulfurique, soit en tout 2 900 kilogrammes. Je conviens que l'estimation de la quantité d'acide renfermé dans les gaz est très incertaine, mais même si l'on réduit mon estimation des 3/4, on arrive encore à un total de plus de 2 000 kilogrammes d'acide nitrosylsulfurique. Ceci démontre bien que j'avais pleinement raison de parler des milliers de kilogrammes d'acide nitrosylsulfurique existant dans les chambres.

Si l'on applique les données qui précèdent au calcul de la quantité d'acide nitrosylsulfurique existant dans une seule des chambres constituant un système, on verra clairement que cet acide s'y trouve en quantités considérables, contrairement à l'acide nitrososulfonique, qui manque totalement, et aux quantités minimes d'ammoniaque et de protoxyde d'azote. Ces corps n'ont d'ailleurs été trouvés que dans des cas isolés et ils proviennent vraisemblablement d'une réaction accessoire ; leur existence ne peut aucunement constituer une preuve de l'exactitude de la théorie de Raschig.

Lorsque Raschig dit que la présence de grandes quantités d'acide nitrosylsulfurique dans les chambres doit éveiller l'idée que ce n'est qu'un sous-produit accessoire, en donnant pour raison que les véritables produits intermédiaires ne doivent pas être cherchés parmi les corps résultants de la marche de la réaction poussée à son plus haut degré de perfection, ce raisonnement nous semble pas trop fait pour servir la cause qu'il doit défendre. Il rappelle beaucoup le mot de l'un des pères de l'Eglise : *credo quia absurdum est.*

Nous arrivons ici à l'examen de l'un des points les plus importants, point décisif pour la théorie de Raschig, mais qui ne l'est pas pour la mienne. Ce qui revient à dire : si Raschig à raison sur ce sujet, il n'est d'ailleurs nullement démontré par ce fait que sa théorie est exacte ; mais s'il a tort, sa théorie s'écroule.

Raschig dit expressément que ses considérations sur le procédé des chambres sont basées sur un travail que j'ai publié en collaboration avec Naef en 1884. Dans ce travail, je démontre que, d'après l'analyse, la composition des oxydes d'azote contenus dans la plus grande partie des chambres correspond à la formule Az^2O^3. Je croyais à cette époque que cet oxyde, l'anhydride azoteux, prédominait réellement dans les gaz des chambres, et je soutins, quelque temps après, que cet oxyde existait à l'état gazeux. Par la suite, j'ai reconnu mon erreur sur ce point, erreur qui n'avait d'ailleurs rien à voir avec les points essentiels de ma théorie. Raschig veut aujourd'hui m'imposer à nouveau cette erreur, sans se soucier du fait que je l'ai reconnue et abandonnée. D'autre part, j'ai établi expérimentalement qu'un mélange de molécules égales de AzO et AzO^2 se comporte comme Az^2O^3 vis-à-vis des acides et des alcalis, bien que la similitude ne soit pas quantitative vis-à-vis de ces derniers.

D'ailleurs, il a été établi que, directement au-dessus de son point d'ébullition, c'est-à-dire à quelques degrés au-dessus de zéro, le corps Az^2O^3 liquéfié se décompose presque complètement en AzO et AzO^2. Il est donc non seulement incroyable, mais impossible que, comme le veut Raschig et comme sa théorie l'exige, l'anhydride Az^2O^3 se forme aux dépens de l'oxyde AzO et de l'oxygène, surtout lorsque l'oxygène est en très grand excès. Or, d'après Raschig, le corps Az^2O^3 devrait se former non seulement en petites quantités, mais en proportion prédominante jusqu'à la température de 80°. Cette façon de voir n'est nullement conciliable avec les faits cités plus haut ; en 1888 Raschig a émis l'opinion que l'oxyde AzO se combinait avec l'oxygène pur pour donner le peroxyde AzO^2, mais qu'avec l'oxygène de l'air l'oxydation ne va que jusqu'à l'anhydride Az^2O^3, quelle que soit l'importance de l'excès d'oxygène. Il est le seul chimiste à penser ainsi et Trautz dit : ce sujet (p. 519) : « La remarque de Péligot est cependant exacte ; le bioxyde d'azote et l'air ne forment dans les chambres que du peroxyde d'azote AzO^2 et, par contre, pas du tout d'anhydride azoteux Az^2O^3 ». Me basant sur mes travaux d'il y a vingt ans, je pensais, comme Berzélius, que lorsque l'oxyde AzO est en excès, il pouvait se former une plus ou moins grande quantité d'anhydride Az^2O^3 mais que cette formation n'avait jamais lieu lorsque l'oxygène était en excès. Mes expériences démontrent que AzO est également transformé en AzO^2 par l'oxygène de l'air ; Raschig les explique en admettant que AzO se transforme d'abord en Az^2O^3 et que ce dernier se décompose au bout de quelque temps (un quart d'heure environ) en peroxyde AzO^2. Il n'apporte aucun fait à l'appui de cette supposition pour démontrer que AzO ne se combine pas directement avec l'oxygène O pour donner le peroxyde AzO^2, mais prétend qu'au contraire 2 AzO réagissent d'abord avec l'atome O et que ce n'est que plus tard qu'un nouvel atome d'oxygène entre en réaction. Or, la formation directe de peroxyde AzO^2 est démontrée par l'apparition instantanée de vapeurs rutilantes. Il n'est naturellement pas impossible que la transformation de l'oxyde AzO en AzO^2 exige quelque temps, en présence d'une grande quantité de gaz inertes ; cette transformation suppose en effet le mélange intime de toutes les molécules d'oxyde azotique AzO avec l'oxygène, mélange qui ne peut avoir lieu que par diffusion et mouvement de la masse gazeuse.

Il peut exister simultanément des molécules de l'oxyde AzO à côté d'oxygène, jusqu'au moment ou ce mélange intime est opéré, de même que les gaz de la combustion peuvent contenir de l'oxyde de carbone à côté d'oxygène libre. Mais, même en admettant que la transformation complète de l'oxyde AzO en peroxyde AzO^2 exige réellement un 1/4 d'heure, comme cet espace de temps est largement dépassé dans les chambres de plomb, l'argumentation de Raschig ne prouve nullement que l'atmo-

sphère de ces chambres ne renferme pas une forte proportion de peroxyde d'azote comme je le prétends.

A l'appui de ses affirmations, Raschig a mélangé de l'oxyde AzO avec un excès d'air et a recueilli ce mélange, au bout de quelques secondes, dans une liqueur de soude N 1/10. Dans ces conditions, il ne s'est formé que du nitrite, tandis qu'au bout de quinze minutes, il s'est formé un mélange de nitrite et de nitrate ce qui signifie que la transformation en peroxyde AzO^2 était alors complète. Ces faits sont en parfaite concordance avec ceux que nous avons observés l'un et l'autre en employant l'acide sulfurique concentré comme absorbant. Au début, le mélange est imparfait et constitué par du bioxyde d'azote non transformé à côté de peroxyde ; or, on sait depuis longtemps qu'un tel mélange mécanique d'oxydes AzO et AzO^2 se comporte exactement comme l'anhydride Az^2O^3 vis-à-vis de ces réactifs absorbants. Ce n'est qu'après un mélange suffisant que tout le bioxyde d'azote est transformé en peroxyde, comme le démontrent la nature des acides formés dans le liquide qui sert à les absorber.

La substitution de la soude étendue à l'acide sulfurique comme réactif absorbant ne présente aucun avantage, mais, au contraire, introduit une cause d'erreur, fait que j'ai déjà montré, il y a trente ans, au sujet d'une controverse relative à la tour de Glover.

La lessive de soude, surtout aussi étendue (4 grammes de NaOH par litre) se comporte comme l'eau vis-à-vis des oxydes de l'azote, et il se manifeste les mêmes irrégularités dans son action. On ne peut tirer aucune conclusion sur la nature des gaz existants en se basant sur la composition des sels de soude ainsi obtenus. Cette même réputation s'applique à mon ancienne méthode pour l'analyse des gaz contenus dans les chambres. Il n'existe malheureusement pas de meilleures méthodes, et, à mon grand regret, les résultats des nombreuses analyses que j'ai faites en 1883 avec Naef se trouvent ainsi très compromis. Ces analyses avaient établi que l'anhydride Az^2O^3 prédominait dans les gaz des chambres ; le fait que leur conclusion devient très douteuse ébranle du même coup l'appui principal de la théorie de Raschig.

Un des grands avantages de ma théorie du procédé des chambres de plomb, c'est qu'elle est complètement indépendante de toute supposition concernant l'existence de l'anhydride Az^2O^3 à l'état gazeux et même de l'hypothèse que la composition empirique des oxydes d'azote contenus dans les chambres correspond à cette formule. Elle est aussi bien valable pour l'anhydride Az^2O^3 que pour l'acide $HAzO^2$ ou encore pour un mélange quelconque des oxydes AzO et AzO^2.

Pour réfuter cette façon de démontrer que le bioxyde d'azote mis au contact de l'oxygène ne fournit pas d'anhydride Az^2O^3, Raschig m'oppose mes propres expériences ; j'ai, en effet, constaté que l'oxyde AzO et l'oxygène, mis au contact direct de l'acide sulfurique concentré, fournissent un dérivé de l'acide azoteux, qui est l'acide nitrosylsulfurique. Mais en rapportant ce résultat, Raschig se garda bien d'ajouter que le mélange gazeux surmontant l'acide sulfurique est, dans cette même expérience, constitué par du peroxyde AzO^2, d'où je conclus que l'affinité de l'acide sulfurique pour l'acide azoteux est la seule raison qui entraîne la formation d'un dérivé de ce dernier. En dehors du contact direct de l'acide sulfurique, le bioxyde d'azote et l'oxygène donnent immédiatement et exclusivement du peroxyde d'azote. Dans mon ouvrage déjà cité sur la fabrication de l'acide sulfurique, j'indique (p. 673) que l'on peut expliquer la condensation de ces gaz AzO, O, H^2O et SO^2 sous forme de SO^5AzH par une formation constante, et momentanée de l'anhydride Az^2O^3. Je maintiens aujourd'hui encore cette assertion, car la formation de ce corps en quantités très *minimes et très vraisemblables* explique fort bien la façon dont se comporte un mélange équimoléculaire de bioxyde et de peroxyde d'azote. Mais Raschig ne se contente pas de quantités aussi minimes d'anhydride Az^2O^3, si faibles qu'elles ne peuvent être décelées directement ; il prétend que l'équation $2\ AzO + O = Az^2O^3$ est la seule qui représente exactement les réactions s'effectuant dans les chambres et affirme que toutes les autres sont fausses. Raschig repousse de même la concessoin que je fais en ces termes : « si on le préfère, on peut choisir pour exprimer ces faits la réaction :

$$SO^2 + AzO.\ OH + O = SO^2.\ OH.\ OAzO,$$

car il ne s'agit ici que d'une réaction s'effectuant en présence de gaz sulfureux SO^2, et ne donnant lieu qu'à la formation d'acide nitrosylsulfurique.

D'ailleurs, pourquoi d'après l'hypothèse de Raschig l'oxyde AzO se transformerait-il d'abord en anhydride Az^2O^3, degré d'oxydation immédiatement supérieur et très instable à l'état gazeux, pour ne se transformer qu'ultérieurement en peroxyde AzO^2 ? N'indique-t-il pas lui-même, à l'appui de l'hypothèse de la formation d'acide perazotique, que l'on a souvent observé que les oxydations dépassent fréquemment leur but et donnent d'abord naissance à un peroxyde ? Pourquoi cette remarque ne s'appliquerait-elle pas précisément à la formation de peroxyde AzO^2 qui est reconnu par tout le monde comme un peroxyde ? Si cette observation est vraie dans un cas, elle doit aussi l'être dans l'autre.

Nous abordons maintenant la discussion de la question de savoir si l'oxydation de l'oxyde AzO par l'oxygène atmosphérique conduit à un résultat différent de celui que fournit l'oxygène pur. On sait que la transformation de l'oxyde AzO en acide azotique par l'oxygène en excès et l'eau est utilisée dans la méthode de Schloesing pour le dosage de l'acide azotique ; Frésenius qualifie cette méthode de très exacte. Raschig reconnaît que cette propriété est très connue, mais il prétend qu'elle ne s'applique pas aux gaz des chambres, car, dit-il, ceux-ci ne renferment pas l'excès d'eau nécessaire à son accomplissement. Il oublie cependant que dans les essais qu'il rapporte, essais que j'ai publiés, il y a de nombreuses années, il suffisait de quelques gouttes d'eau pour tranformer en acide azotique près d'un litre de gaz. On voit donc qu'un excès d'eau n'est nullement nécessaire. En deuxième lieu, Raschig avance que les chambres ne renfermant pas d'oxygène pur, mais fortement dilué d'azote, cette dilution a pour effet d'influencer considérablement la réaction et de donner lieu à la formation d'une forte proportion de nitrite. Pour le démontrer, il agite de l'eau avec du gaz AzO dans un flacon partiellement rempli et après avoir fait pénétrer des quantités variables d'air. En opérant ainsi, il trouve que, même avec neuf volumes d'air en excès, la moitié seule du bioxyde d'azote se transforme en acide azotique, le reste passant à l'état d'acide

azoteux. Sans reproduire les expériences de Raschig, on peut en conclure qu'elles n'ont rien à voir avec les réactions s'effectuant dans les chambres de plomb car, s'il en était autrement, il devrait s'y former d'incroyables quantités d'acide azotique, ce qui n'est heureusement pas le cas. Tout le monde sait que ce n'est pas dans les chambres marchant très mal que l'on peut constater une formation sensible d'acide azotique. Il ressort de là que, dans ce cas encore, les expériences de Raschig ont été faites dans des conditions totalement différentes de celles que l'on trouve dans les chambres de plomb. Il était cependant désirable de savoir ce qui en est réellement et, avant tout, d'examiner s'il existe vraiment une différence entre l'action de l'oxygène pur et de l'oxygène atmosphérique.

Pour résoudre cette question, j'ai entrepris avec l'aide de E. Berl une série d'essais qui seront rapportés ailleurs et accompagnés de toutes les données numériques.

L'appareil employé est analogue à celui avec lequel j'ai étudié autrefois l'action du bioxyde d'azote sur l'oxygène pur ; la quantité d'eau mise en œuvre étant très petite comme il a déjà été dit. A titre de contrôle, on a d'abord employé de l'oxygène pur ; le flacon étant rincé avec de l'acide sulfurique concentré, après une heure de contact, on a trouvé que 95 % de gaz AzO avait été transformé en acide $HAzO^3$. Le même essai étant répété avec un volume d'air double de la quantité théorique, la transformation a été de 96 % ; en déplaçant les gaz par l'acide carbonique et les recueillant dans l'eau, on a obtenu une solution aqueuse renfermant 0,11 % d'acide azoteux pour 99,89 % d'acide azotique. L'affirmation de Raschig d'après laquelle les corps : AzO, O et H^2O devraient donner au plus 50 % d'acide azotique $HAzO^3$ et le reste d'acide sulfureux $HAzO^2$, se trouve donc complètement infirmée. La coloration rouge maximum se manifeste toujours quelques secondes après que l'air a été mis au contact du bioxyde d'azote ; la coloration pâlit assez rapidement ensuite, mais, même au bout d'une heure, elle n'a pas complètement disparu. Etant donné la faible surface de contact existant entre la petite quantité d'eau employée (2 à 5 centimètres cubes) et le grand volume de gaz (2 litres), la transformation en acide azotique est très progressive et, à la fin de l'expérience, les gaz renferment toujours quelques centièmes de bioxyde d'azote. La transformation de $2\,AzO + 3\,O + H^2O$ en $HAzO^3$ s'effectue avec une vitesse relativement faible. Les vapeurs contenues dans les chambres ne renferment pas de l'eau libre liquide, mais bien plutôt de l'acide sulfurique à différents degrés de concentration. Ces considérations expliquent que le mélange gazeux AzO et AzO^2 qui se trouve dans les chambres, lequel provient de l'hydrolyse de SO^5AzH, est surtout employé pour reformer avec le gaz sulfureux et l'eau de l'acide nitrosylsulfurique. En effet, la réaction donnant naissance à ce composé s'effectue avec une extrême rapidité, tandis que celle qui donnerait lieu à de l'acide azotique étant très lente, cet acide ne se forme qu'en quantité très minime.

Comment Raschig a-t-il pu trouver qu'en employant neuf volumes d'air en excès on obtient la moitié seulement du bioxyde d'azote à l'état d'acide azotique, l'autre moitié n'étant oxydée qu'à l'état d'acide azoteux ? Nous avons également résolu ce problème. L'erreur de Raschig provient précisément de ce qu'il a employé un énorme excès d'eau, se plaçant ainsi dans des conditions totalement différentes de celles qui règnent dans les chambres de plomb, et commettant en cela l'erreur même qu'il me reproche. J'ai opéré avec très peu d'eau comme l'indique Schlœsing lui-même dans sa méthode ; au contraire, Raschig agite les gaz dans un flacon d'un litre à demi-rempli d'eau.

En opérant avec notre même appareil et dans des conditions identiques, mais avec 200 centimètres cubes d'eau au lieu de 2 à 5 centimètres cubes, nous avons obtenu par agitation soutenue 23 % d'acide azoteux et 77 % d'acide azotique. Avec 500 centimètres cubes d'eau nous avons même trouvé 38 % d'acide $HAzO^2$. Enfin, avec des quantités d'eau encore plus considérables, nous avons obtenu et même dépassé les 50 % d'acide azoteux indiqués par Raschig. On voit par ces chiffres l'influence profonde de la quantité d'eau sur l'oxydation du bioxyde d'azote par l'oxygène ; il est parfaitement indifférent que l'oxydation s'effectue par l'oxygène pur ou par l'air atmosphérique. Mais les quantités d'eau mises en œuvre dans les expériences de Raschig ne se trouvent jamais dans les chambres de plomb. En ce qui concerne la théorie de formation de l'acide sulfurique, les essais de Raschig, pas plus que les miens ne sont d'une grande importance, mais je tenais à montrer que la distinction entre l'action de l'oxygène pur et de l'air sur laquelle Raschig appuie sa théorie n'est nullement fondée.

Raschig croit pouvoir expliquer par cette même réaction la prétendue difficulté de régénération des vapeurs nitreuses. Cette difficulté n'existe pas en réalité ; il est facile de régénérer presque quantitativement ces vapeurs à l'état d'acide azotique à l'aide de tours à ruissellement bien construites et bien dirigées. Les rapports des inspecteurs des usines anglaises (*alcali-inspectors*), rapports très soigneusement faits et très explicites sur les questions de ce genre, montrent clairement que cette difficulté n'est pas grande.

Enfin, lorsque Raschig va jusqu'à prétendre que dans les conditions régnant dans les chambres de plomb, l'équation

$$2\,AzO + O = Az^2O^3$$

est la seule exacte et que toutes les autres sont fausses, il se place sur un terrain qui dérobe sa théorie à toute discussion.

J'ajouterai encore que Raschig comprend très mal mes vues sur le procédé des chambres de plomb lorsqu'il prétend que je considère le peroxyde d'azote comme le produit le plus typique parmi ceux que contiennent les chambres. Ceci ne peut vouloir dire qu'une chose : c'est que je vois dans ce corps le facteur principal des réactions intermédiaires, celui auquel on doit l'accélération catalytique des réactions. Tout lecteur attentif de mes travaux a pu se convaincre que mon opinion n'était pas du tout celle-là. Ce qui caractérise à mes yeux la plus grande partie du système de chambres, c'est que, dans les conditions normales de fonctionnement, on y trouve un mélange approximativement équimoléculaire de bioxyde AzO et de peroxyde d'azote AzO^2, mélange qui se condense avec le gaz sulfureux pour donner SO^5AzH. Dans la partie antérieure du système, l'atmosphère des chambres est de couleur pâle, mais toujours un peu jaunâtre après que les nuages d'acides sont condensés ; la quantité de

peroxyde AzO^2 existant en ce point est faible, mais il y en a toujours un peu. Luck a démontré ce fait en 1869 ; ces vapeurs jaunes ou rouges fournissent toujours le même spectre que le peroxyde d'azote pur. En raison de la grande concentration des gaz actifs, les réactions s'effectuent si rapidement que le corps intermédiaire, l'acide nitrosylsulfurique, se décompose presque instantanément par hydrolyse en acide sulfurique et oxydes azoteux et azotique. Comme l'acide sulfureux est en grand excès en ce point, la majeure partie du peroxyde disparaît par l'effet de la réaction.

$$2\,AzO^2 + 2\,SO^2 + H^2O + O = 2\,SO^5AzH$$

Les gaz des chambres ont par suite une faible couleur jaune, masquée par les épais nuages de vapeurs acides. Dans les parties un peu plus éloignées de la chambre, la réaction se ralentit, car les différentes molécules gazeuses doivent se chercher avant de se rencontrer. Aussi l'acide nitrosylsulfurique peut-il être reconnu en grandes quantités et lorsque l'eau manque, il se dépose sous forme de cristaux appelés cristaux des chambres de plomb. Ces cristaux se rencontrent surtout dans les tubes faisant communiquer les chambres successives.

Il n'est nullement dans mon intention de nier que le bioxyde d'azote AzO agit directement dans les premières parties du système. Dans ces parties, l'acide nitrosylsulfurique ne peut être que très faiblement décelé par ses réactions ordinaires, ou même pas du tout. Même dans les vapeurs acides de l'intérieur de la chambre, il n'apparaît qu'en très faible quantité. Mais il est certainement très vraisemblable que dans ces mêmes parties les mêmes corps AzO, SO^2,O, et H^2O donnent naissance au même produit intermédiaire que dans les portions de la chambre où la réaction est plus tranquille et où ce corps peut être recueilli en quantités plus importantes, avant qu'il n'ait été décomposé par hydrolyse. Je n'ai jamais prétendu que ce soit là la seule réaction donnant lieu à la formation d'acide sulfurique ; je me suis contenté d'affirmer que c'est la réaction principale et j'ai donné les raisons de cette affirmation. Je n'éprouve aucune difficulté à accorder qu'il est possible que la combinaison du bioxyde d'azote avec le gaz sulfureux, l'oxygène et l'eau ne s'accomplisse pas en une seule fois, mais qu'elle soit, au contraire, le fait d'une suite de réactions inconnues jusqu'ici s'accomplissant avec une très grande vitesse. Le terme final de ces réactions doit être l'acide nitrosylsulfurique que l'on trouve dans toutes les chambres de plomb, et il ne saurait donc y avoir identité avec les réactions indiquées par Raschig. Cette façon de voir est conforme à celle de Van't Hoff qui admet que seules les réactions de l'ordre le plus simple sont vraisemblables. Les termes intermédiaires admis par Raschig ne satisfont nullement cette loi expérimentale de Van't Hoff, car leur existence n'est ni démontrée, ni même vraisemblable dans le cas particulier.

En terminant, Raschig me rappelle que l'acide azoteux n'est nullement un oxydant type et que l'acide sulfureux ne possède pas de propriétés réductrices saillantes.

En ce qui concerne l'acide azoteux, il agit tantôt comme oxydant, tantôt comme réducteur ; c'est ainsi qu'il se comporte comme réducteur très énergique vis-à-vis des iodures. Qu'on le qualifie ou non d'oxydant, il n'en conserve pas moins la propriété de se comporter comme un oxydant énergique dans *certaines conditions*. D'autre part, l'acide sulfureux possède des propriétés réductrices très marquées ; citons seulement son action sur l'iode. Ce n'est que vis à-vis de l'oxygène moléculaire qu'il est inerte ; et il en est tout autrement si l'on met simultanément en présence une substance douée d'une action catalytique, comme le sont dans ce cas les oxydes de l'azote. Engler et Weissberg (1) ont expliqué que ces oxydes agissent comme auto-oxydateur et l'acide sulfureux comme accepteur, et ils admettent eux aussi la formation intermédiaire d'acide nitrosylsulfurique.

Me voici arrivé au terme de cette discussion que je ne reprendrai pas sans y être obligé. Il ne me reste qu'à laisser aux techniciens le soin de décider lequel de nous deux a raison de Raschig ou de moi, après avoir pesé les arguments de l'un et de l'autre. Mon seul désir est que cette discussion contribue à faire la lumière sur cette intéressante question.

Les pertes en nitrates dans le procédé des chambres.

Par **M. J. K. H. Inglis.**

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, vol. XXIII, p. 643.)

La question des pertes en nitrate dans le procédé des chambres a provoqué, depuis longtemps déjà, bien des discussions, bien des recherches, mais jusqu'à présent, elle n'a point reçu de solution tout à fait satisfaisante. Non seulement les pertes totales en gaz nitreux atteignent à peine une fraction des gaz s'échappant des chambres de plomb, mais encore il y a des complications incessantes (2), lorsqu'on traite ces gaz par des liquides d'absorption aqueux, de sorte qu'il devient très difficile d'interpréter les résultats analytiques. Une troisième difficulté est due à ce qu'on ne possède pas de moyens pour déceler la présence de petites quantités d'oxyde nitreux, corps que beaucoup d'auteurs considèrent comme se formant dans les chambres et déterminant des « pertes chimiques », par opposition aux « pertes mécaniques », dues à une absorption incomplète dans la tour de Gay-Lussac.

(1) *Kritischen studien über die Vorgänge bei der autoxydation*, p. 157, ff.
(2) Carpenter et Linder. — *Journ. soc. ch. ind.*, décembre 1902.

Dans le cours de ses recherches sur les gaz de l'atmosphère, M. W. Ramsay avait trouvé que la distillation fractionnée de gaz liquéfiés permet, dans beaucoup de cas, une séparation satisfaisante. C'est pourquoi ce savant m'a engagé à appliquer cette méthode à l'analyse des gaz qui s'échappent des chambres de plomb, et je me propose de publier dès maintenant une notice préliminaire sur les résultats obtenus. J'ajouterai cependant que mes essais ne sont pas encore terminés.

Les gaz qui s'échappent des chambres de plomb consistent en azote, oxygène, protoxyde d'azote, bioxyde d'azote, peroxyde d'azote, anhydride sulfureux, anhydride carbonique et peuvent renfermer aussi des vapeurs d'acide sulfurique. Le protoxyde d'azote, l'anhydride carbonique et l'anhydride sulfureux ont été séparés en premier lieu, et il a été constaté que ces gaz peuvent être presque complètement séparés d'un grand volume d'air : il suffit de faire passer le mélange à travers une spirale refroidie, au moyen d'air liquide, à une température de — 185° C environ. A cette température, les gaz en question, de même que le peroxyde d'azote, constituent des corps solides non volatils, de sorte qu'en soumettant la spirale à l'action d'une pompe de Töpler, on peut éliminer tout l'azote et tout l'oxygène. Le bioxyde d'azote constitue également à cette basse température, un corps solide, mais il a une faible tension de vapeur, ce qui fait qu'on ne peut le séparer complètement, par ce moyen, d'avec l'azote. Mais lorsqu'on connaît la tension de vapeur du bioxyde d'azote, à cette température, on peut évaluer par le calcul la perte produite, attendu que sa pression partielle dans le mélange gazeux s'échappant des chambres de plomb est égale à sa tension de vapeur. Jusqu'à présent, on n'a pas encore déterminé avec exactitude cette tension de vapeur. Une fois les oxydes d'azote, l'anhydride carbonique, l'anhydride sulfureux, l'acide sulfurique, etc., débarrassés d'azote, les séparations à faire ne présentent aucune difficulté.

Il a été trouvé que des fractionnements répétés, à des températures appropriées, permettent de ranger les gaz en question en quatre fractions, savoir : 1° azote et bioxyde d'azote ; 2° protoxyde d'azote et anhydride carbonique ; 3° anhydride sulfureux : 4° peroxyde d'azote et acide sulfurique.

Les trois premières fractions ont été mesurées et analysées de la manière ordinaire. La quatrième fraction, restée dans la spirale, en a été enlevée par l'eau distillée et la solution obtenue a été titrée avec la baryte, en présence de phénolphtaléine comme indicateur. Le précipité de sulfate de baryum a été chauffé avec l'acide nitrique dilué, recueilli sur un filtre et pesé. Connaissant ainsi le poids de l'hydrate de baryum employé et celui du sulfate de baryum produit, il est facile de calculer la quantité de peroxyde d'azote en présence.

En admettant que la perte totale en nitrate s'élève à 3 °/₀ calculé sur du soufre brûlé et que cette perte se produise à l'état de bioxyde d'azote, les gaz s'échappant des chambres de plomb en renferment 0,1 °/₀. Il est évident, dès lors, qu'il faut prélever pour chaque analyse au moins 10-20 litres de gaz. Comme il a été impossible de prélever des quantités de gaz aussi fortes, la première partie du fractionnement a été faite pendant le prélèvement de l'échantillon. A l'aide d'un grand aspirateur, les gaz ont été conduits, à raison de 5 litres par heure, à travers une spirale plongée dans l'air liquide. A chacune de ses extrémités, la spirale était munie d'un robinet, et elle était en communication, par un tube latéral et un troisième robinet, avec un récipient sphérique de 130 centimètres cubes environ de capacité. Avant de prélever un échantillon, ce récipient a été évacué et le robinet fermé. Les gaz ont été alors forcés de passer à travers la spirale et celle-ci, à son tour, a été évacuée, à l'aide d'une petite pompe de mercure. Les deux robinets ont été fermés, à ce moment, tandis que le troisième a été rouvert, pour permettre aux gaz condensés de passer dans le récipient sphérique.

Il a été analysé de cette manière 284 litres de gaz s'échappant des chambres de plomb, et les résultats obtenus étaient parfaitement concordants. Dans chacune des analyses faites, il y avait une petite quantité de protoxyde d'azote, soit environ 0,002 °/₀. Cette quantité est si faible qu'on peut négliger la « perte chimique », du moins en ce qui concerne le protoxyde d'azote. Les gaz examinés contenaient, en outre, 0,02 °/₀ d'anhydride sulfureux et 0,05 °/₀ d'anhydride carbonique. Cette dernière teneur correspond à la teneur habituelle de l'air atmosphérique. En ce qui concerne le bioxyde d'azote, on en a constaté environ 0,02 °/₀, mais il faut rappeler qu'on perd toujours une certaine quantité de ce corps, vu sa tension de vapeur à 185°. Cette perte peut aisément atteindre 0,02 °/₀, mais jusqu'à présent il est impossible de l'évaluer exactement. La teneur en acide sulfurique semble être assez variable d'un cas à un autre ; on peut dire qu'il y en a 0,008 gr. par 10 litres. Le dosage du peroxyde d'azote a été le plus difficile de tous. Comme ce gaz attaque le mercure, il a été nécessaire de le doser titrimétriquement. Or, dans ces conditions, il est évalué par différence, de sorte que les résultats ne sont pas bien exacts. De plus, des traces de peroxyde d'azote étaient ordinairement entraînées avec l'anhydride sulfureux, d'où perte, par suite de son action sur le mercure Le peroxyde d'azote représente environ 0,03 °/₀ des gaz qui s'échappent des chambres de plomb. En ajoutant à cette quantité la quantité de bioxyde d'azote qu'on peut estimer à 0,04 °/₀, on trouve un total de 0,07 °/₀ de nitrate dans les gaz qui s'échappent des chambres de plomb, de sorte que la perte totale s'élève à 0,1 °/₀. Nous avons donc trouvé que 70 °/₀ de nitrate perdu l'est en partie à l'état de bioxyde, en partie à l'état de peroxyde d'azote. Les pertes en nitrate dans le procédé des chambres sont par conséquent principalement dues à l'action de la tour de Gay-Lussac ; ce sont donc des pertes « mécaniques » et nullement « chimiques ».

Tels sont les principaux résultats de mes recherches, mais j'espère pouvoir donner prochainement de plus amples détails.

CAOUTCHOUC

Récentes études sur les caoutchoucs et la gutta-percha

Les publications sur le caoutchouc et la gutta-percha se sont beaucoup multipliées durant ces dernières années [1] sans apporter, d'ailleurs, la moindre lumière sur la question de la constitution de ces hydrocarbures. Leurs propriétés, même les plus élémentaires, comme la solubilité du caoutchouc dans les divers solvants, sont encore controversées.

On se rappelle que, d'après C. O. Weber [2], le caoutchouc n'existe pas tout formé dans le latex. L'auteur base sa démonstration sur ce fait que le latex de Castilloa elastica agité avec de l'éther fournit un sérum limpide, liqueur aqueuse ne contenant pas trace de caoutchouc et une solution éthérée incolore, très fluide, abandonnant à l'évaporation 28 °/₀ d'une huile épaisse qui, spontanément, se métamorphose en caoutchouc. Cette substance huileuse émulsionnée dans le sérum, se polymérise sous diverses influences en produisant le coagulum connu de caoutchouc.

Au cours de ce travail, l'auteur a écrit : « contrairement à ce que continuent à imprimer beaucoup d'auteurs, l'éther ne dissout pas trace de caoutchouc ». Cette affirmation catégorique et en partie inexacte [3] a été cause que l'intéressante observation de Weber a donné lieu aux commentaires les plus diffus et que les contestations sur la solubilité ou l'insolubilité du caoutchouc dans l'éther ont plutôt obscurci la question que Weber avait prétendu éclaircir.

Nous donnons *in extenso* la traduction des mémoires les plus intéressants publiés sur ce sujet, dans leur ordre chronologique.

Quelques-uns d'entreux faisant répétition ou n'apportant aucun nouveau fait d'expérience seront résumés.

Sur le lait du Castilloa elastica.

Par **MM. A. W. K. de Jong** et **W. R. Tromp de Haas.**

(*Berichte d. d. chem. G.*, XXXVII (**1904**), p. 3292.)

Le lait de castilloa qui a servi à nos expériences a été recueilli sur des arbres de 10 ans élevés au jardin botanique de Buitenzorg (Java) provenant de jeunes plants du jardin de Kew. Ce lait peut être quelque peu différent de celui avec lequel a expérimenté C. O. Weber, recueilli au Mexique ; mais nous croyons que ces différences ne peuvent être d'un ordre tel que nos résultats ne puissent être opposés à ceux de Weber.

Réaction du latex frais de castilloa élastica

Au microscope, beaucoup de petits sphéroïdes isolés : quelques-uns adhérents entre eux. Réaction acide.

Coagulation. — Les alcools méthylique, éthylique, l'acétone, l'acide acétique cristallisable provoquent la coagulation. L'ammoniaque, les lessives caustiques, l'acide chlorhydrique, le tanin, l'aldéhyde formique ne coagulent pas, soit à petite dose, soit en excès.

L'ébullition ne donne pas davantage de coagulum.

Le caoutchouc coagulé par l'alcool et lavé avec ce liquide ne contient point d'azote.

Coloration. — A l'air le latex se colore en brun. Lorsqu'on l'additionne d'alcali, ammoniaque, potasse, soude caustique ou carbonatée il se colore en jaune qui peu à peu, à l'air, passe au vert.

L'empois d'amidon ioduré ne se colore pas (absence d'oxydase). Le perchlorure de fer colore en gris verdâtre.

Nous avons préparé un latex purifié en étendant le latex originel d'eau, écrèmant après repos, agitant avec de nouvelle eau et ainsi de suite jusqu'à douze opérations. Ce latex ainsi lavé a été examiné comme ci-dessus :

Au microscope. — Même apparence avec plus de corpuscules cohérents.

Coagulation — Les alcools méthylique, éthylique, l'acétone, l'acide acétique cristallisable *et l'ébullition* coagulent instantanément. Le tanin, l'acide chlorhydrique et l'aldéhyde formique ne coagulent pas.

---

(1) Voir *Monit. scient.*, **1904**, pages 201 et suivantes et 834 et suivantes.
(2) *Loc. cit.*, p. 206.
(3) Nous disons *en partie* inexacte parce que si l'éther dissout en réalité quelques centièmes de caoutchouc, cette circonstance n'infirme pas la démonstration de Weber que le caoutchouc n'existe pas dans le latex sous le même état où il se retrouve après la coagulation. Aucun des contradicteurs de Weber n'a pu présenter une dissolution éthérée d'un véritable caoutchouc contenant 28 °/₀ voire même, 43 °/₀ de substance solide et offrant encore les apparences d'une dissolution fluide.

Nous avons d'autre part, pasteurisé du latex (1). Celui-ci donne à l'examen :

Au microscope, comme le latex frais.

Coagulation. — L'alcool ni l'ébullition ne coagulent, mais bien l'acide acétique et l'acétone.

De ces essais nous concluons que les corpuscules qui nagent dans le sérum du latex ne sont pas entourés d'une mince pellicule d'albumine comme le suppose C. O. Weber et que ce n'est pas celle-ci qui, en se coagulant, entraînerait le caoutchouc.

Weber a affirmé d'autre part, que le caoutchouc ne se dissout pas dans l'éther. Nous avons constaté que ceci est inexact. En abandonnant du caoutchouc de castilloa dans l'éther nous avons obtenu une très épaisse dissolution. Est-ce une solution dans le sens qu'on attache à ce mot en chimie ? est-ce une émulsion ? Nous ne discuterons pas ce point. Notre dissolution ne pouvait être filtrée qu'après avoir été diluée avec de l'éther. Elle contenait 8,7 % et 9,3 % de caoutchouc.

Nous avons alors agité du latex avec de l'éther et obtenu une dissolution concentrée également infiltrable. Nous l'avons étendue jusqu'à ce qu'elle puisse se filtrer et nous avons dosé, dans la liqueur 7,9 % et 8,2 % de caoutchouc.

Nous concluons de là que le latex contient le caoutchouc dans l'état même où nous le connaissons. Nous pensons que les résidus huileux de Weber devaient contenir encore beaucoup d'éther, car, si l'on ne chauffe pas, il faut très longtemps pour évaporer le solvant.

Nous trouvons d'autre part, en contradiction avec Weber, que ce latex contient du tanin. Pour le démontrer, nous filtrons du lait frais, précipitons le filtrat par l'acétate de plomb et traitons le précipité par l'hydrogène sulfuré. La liqueur évaporée sur l'acide sulfurique ce dessèche en une masse jaune claire, friable, qui, d'après une analyse avec la poudre de peau contiendrait 30 % d'acide tannique.

Sur les causes de la coagulation du latex de Castilloa elastica.

Par MM. **A. W. K. de Jong** et **W. R. Tromp de Haas**.

(*Bericht. d. d. chem. G.* XXXVII (**1904**), p. 3301.)

(Résumé)

Après avoir contesté les résultats d'expérience de Weber et montré que sa théorie de la coagulation ne tient pas debout, les auteurs à leur tour cherchent à expliquer le phénomène.

Ils ont examiné ce qui se passe lorsqu'on ajoute au latex, pur ou étendu d'eau, un coagulant : alcool, acétone ou acide acétique, en quantité croissante.

Ils ont opéré en versant sur un volume de 5 ou 10 centimètres cubes de latex, en une fois, une quantité déterminée de coagulant.

Le tube à essai où se faisait l'expérience a été retourné deux fois sens dessus dessous (une vive agitation favorise la coagulation), puis abandonné durant 1/4 d'heure. Au bout de ce temps on a réuni les fragments coagulés surnageant, on les a lavés à l'eau, séchés et pesés.

Les chiffres obtenus n'ont qu'une valeur relative. Ils n'ont de signification que pour le latex que les auteurs avaient en mains. On les eut trouvés différents avec le latex d'un arbre voisin ou si la cueillette avait eu lieu 15 jours plus tard, ou à une autre température du local d'expérience. Aussi croyons-nous inutile de les reproduire en détail.

Les conclusions sont les suivantes.

Coagulation à l'acide acétique cristallisable. — Encore incomplète avec volumes égaux d'acide et de latex. Complète avec le double du volume. Un excès d'acide ne diminue pas le poids du coagulum.

Avec le même acide, le latex étant étendu au préalable de son volume d'eau, la coagulation est incomplète même avec un grand excès de coagulant.

Il en est de même avec le latex non étendu si l'on emploie comme coagulant l'acide étendu, l'acide ordinaire à 70 % $C^2H^4O^2$.

Coagulation à l'alcool. — Le poids de coagulum croît d'abord à peu près proportionnellement à la dose d'alcool pour atteindre un maximum toujours inférieur à la dose de caoutchouc existant dans le latex (2). D'un latex donné ils ont obtenu avec l'acide acétique 34 grammes de caoutchouc sec pour 100 centimètres cubes. Du même volume ils ne recueillent du latex avec l'alcool que 25 % de caoutchouc sec. Avec l'acétone, le phénomène général est le même qu'avec l'alcool. Le coagulum croît avec la dose d'acétone jusqu'à un maximum puis décroît de nouveau.

Pour s'expliquer ces différences d'action, les auteurs ont purifié leur latex par lavage à l'eau (3). La crème lavée a été émulsionnée par agitation dans de l'eau pure formant un latex épuré contenant 0,65 gr. de caoutchouc sec par 10 centimètres cubes.

Avec ce latex les trois coagulants, acide acétique, cristallisable ou à 70 %, alcool, acétone, agissent

---

(1) Frais ou lavé au préalable ?

(2) C'est là une circonstance bien singulière, et qui s'écarte de tout ce que nous savons sur la coagulation des latex de plantes à caoutchouc. Est-elle le fait du mode spécial d'agitation appliqué par les auteurs ? Est-elle propre au latex qu'ils ont étudié ? Ils auraient bien dû nous renseigner sur ce point. Leur façon de rassembler le coagulum ressemble à celle d'un expérimentateur qui déterminerait le rendement d'un lait de mammifère en beurre en se contentant de peser le beurre adhérent au manche de la baratte.

(3) Voir le mémoire précédent.

de la même manière. Avec une dose trop faible la coagulation est incomplète, mais déjà un 1/2 volume de chacun d'eux suffit pour coaguler tout le caoutchouc.

On peut conclure de là que le latex naturel contient des substances qui, avec certains agents, empêchent la coagulation totale. Ces substances, qu'on peut isoler par évaporation du sérum débarassé du caoutchouc sous forme d'une masse amorphe, exercent en effet une action retardatrice sur la coagulation et la rendent incomplète par un excès de réactif, alcool ou acétone, lorsqu'on en ajoute à du latex épuré par l'eau.

Du latex purifié a été divisé en quatre portions, dont l'une a été coagulée par ébullition seulement, les trois autres par l'acide acétique cristallisable, l'alcool, l'acétone. Le coagulum lavé à l'eau a été séché dans le vide et dans le caoutchouc ainsi obtenu, on a dosé les résines par le procédé décrit par l'un des auteurs en collaboration avec van Romburgh ([1]). On a trouvé ainsi :

Coagulant	Ebullition	Acide acétique	Alcool	Acétone
Teneur en caoutchouc	87,8	90,2	89,9	91,00
» en résines	12,2	9,8	10,1	9,00

D'après les auteurs ce sont les résines accusées par ces analyses, qui joueraient le principal rôle dans la coagulation du caoutchouc. Ils s'expliquent les choses ainsi : Au contact du coagulant qui dis-dissout une certaine proportion des résines, la surface des particules de caoutchouc se modifie et devient adhésive, si bien qu'en arrivant au contact ces particules se collent les unes aux autres. La modification de densité du milieu par adjonction du coagulant, favorise le phénomène. Pour la coagulation par chaleur seule, il ne peut être question de dissolution partielles des résines ; mais ici le caoutchouc se ramollit et devient collant ; l'agitation du liquide par l'ébullition favorise la réunion des particules.

Les résultats des expériences des auteurs sont, comme on voit, directement opposés à ceux publiés par C. O. Weber. Pour celui-ci la séparation du caoutchouc du latex de castilloa est due à la coagulation de l'albumine qui contient ce latex. Il en donne comme preuve que tous les agents qui provoquent la coagulation sont précisément des coagulants de l'albumine. Que l'on vienne à enlever celle-ci du latex (par épuration à l'eau) et la coagulation proprement dite cesse de se produire. A la vérité le caoutchouc se sépare encore, mais c'est sous une forme particulière : on n'a plus coagulation mais *coalescence.*

De Jong et Tromp de Haas, montrent que le latex du castilloa contient un tanin ce que conteste Weber.

Celui-ci pense que le caoutchouc n'existe pas dans le latex sous la forme où nous le connaissons à l'état coagulé. Le latex circulant dans les vaisseaux capillaires de la plante contiendrait un hydrocarbure moins polymérisé que le caoutchouc liquide, donnant avec l'éther des solutions encore fluides même à la dose de 43 % d'hydrocarbure.

Les auteurs pensent que les résidus d'évaporation des liqueurs éthérées, pesés par Weber comme *caoutchouc, devaient encore contenir une « grande quantité » d'éther.* Pour eux la théorie de Weber est de pure imagination, et ils croient avoir démontré que les corpuscules de caoutchouc qui nagent dans le sérum du latex contiennent ce caoutchouc sous sa forme et avec ses propriétés définitives.

Dans le mémoire résumé plus haut, les auteurs parlent du dosage des résines dans le caoutchouc d'après un procédé de van Romburgh et Tromp de Haas ([2]). Ce procédé peut pour certains caoutchoucs rendre de bons services.

Il consiste à dissoudre 1 à 2 grammes de caoutchouc dans le chloroforme, le benzène ou tout autre solvant volatil et à évaporer la dissolution dans un matras d'Erlenmeyer à fond plat. Le caoutchouc se dépose en pellicule adhérente au fond et aux parois offrant ainsi une grande surface d'extraction. Après avoir séché à fond au bain-marie avec un courant de gaz carbonique ou simplement d'air, on extrait à deux reprises par l'acétone bouillant, on reprend par le benzène qui redissout la pellicule et recommence la même série d'opérations. Finalement on sèche dans le courant de gaz et pèse. La perte de poids représente la quantité de résines dissoutes.

Sur le latex du Castilloa elastica.

Par **M. W. K. de Jong.**

(*Berichte d. d. chem. Ges.*, XXXVII, **1904**, p. 4398.)

En poursuivant l'étude des substances extractives que nous avons signalées, Tromp de Haas et moi, dans le latex du Castilloa j'ai pu préciser la nature des substances qui retardent et rendent incomplète la coagulation du caoutchouc. Ce sont des substances albuminoïdes. Lorsqu'à du latex filtré on ajoute de l'alcool, il se forme un précipité qui, repris par un peu d'eau et reprécipité par l'alcool, est en masse amorphe brune. Il contient 7,3 % d'azote, 2,3 % de potassium, 1 % en magnésium et des traces de calcium. En ajoutant un peu d'acide acétique au latex avant de le filtrer et opérant ensuite comme on vient de le dire, on aboutit à un composé plus pur, où l'analyse indique 14 % d'azote et 1,15 % de soufre. Le latex en contient environ 1,7 %. Ce composé offre tous les caractères d'une albumine.

---

(1) Voir plus loin.
(2) *Bulletin* de Buitenzorq.

Pour m'assurer que c'est bien à lui qu'est due l'action retardatrice dans la coagulation, j'en ai ajouté à peu près dans la même proportion à du latex épuré par l'eau, et j'ai constaté que celui-ci se comportait alors tout comme le latex non épuré. D'autre part, j'ai fait l'expérience parallèlement avec du latex lavé additionné d'une quantité correspondante d'albumine d'œuf de poule. L'effet retardant et la coa gulation incomplète se sont reproduits exactement de même.

Comme la coagulation du caoutchouc reste incomplète lorsqu'on traite le latex naturel par un excès d'alcool ou d'acétone, et que ces réactifs précipitent l'albumine ; comme d'autre part, la coagulation du caoutchouc est complète par l'acide acétique, réactif qui, dans les conditions de notre expérience, ne précipite pas l'albumine, on peut conclure que c'est précisément la précipitation de cette dernière qui empêche la coagulation complète du caoutchouc. Il est plausible d'admettre que le précipité albumineux se formant sur les particules de caoutchouc fait obstacle à leur adhésion entre elles.

J'ai d'ailleurs cherché à séparer les autres constituants du latex. A cette fin du latex additionné d'un peu d'acide acétique a été coagulé par l'alcool. Le sérum filtré a été précipité par l'acétate de plomb.

Le précipité séparé de l'eau-mère donne par traitement à l'hydrogène sulfuré suivi d'évaporation à sec une masse friable qui, ainsi que nous le savons, contient un tanin. On a fait bouillir cette masse amorphe avec de l'eau et de la craie. En filtrant à chaud, la liqueur dépose par refroidissement un sel amorphe jaune. Par évaporation et refroidissement on a obtenu une nouvelle quantité de ce sel ; la dernière eau-mère, évaporé à sec, donne une gomme friable qui ne se redissout plus entièrement dans l'eau et qui semble contenir encore pas mal de sel jaune. La solution de ce résidu donne avec le perchlorure de fer un précipité vert. L'analyse du sel jaune a donné :

$$Ca = 4{,}71 \text{ et } 4{,}06 \ \%$$
$$C = 49{,}09 \quad H = 7{,}08$$

chiffres qui conduisent à la formule approchée $C^{34}H^{58}O^{20}Ca$. Sa solution aqueuse ne donne pas de précipité avec du chlorure ferrique, mais une intense coloration jaune. Les alcalis, l'ammoniaque donnent la même coloration.

La liqueur-mère, débarrassée de plomb, a été évaporée. Elle laisse une huile brune qui ne se redissout plus que partiellement dans l'eau. Cette seconde solution, évaporée à nouveau, donne encore un peu d'huile qui, cette fois, ne cède presque plus rien à l'eau. Cette huile a les caractères d'une résine. Elle se dissout dans l'alcool et dans l'acide acétique. La liqueur neutralisée se colore en vert à l'air et dépose des cristaux de chlorure de potassium. On a pu y caractériser des traces de sucre au moyen de l'acétate de phénylhydrazine. Point de fusion de l'oxazone environ 200°C.

Nous connaissons donc maintenant, dans le latex du Castilloa outre le caoutchouc, les substances suivantes : une albumine, du tanin, un acide $(C^{17}H^{30}O^{10})^n$, du chlorure de potassium, du sucre et un composé qui se colore à l'air en vert.

Etude sur les caoutchoucs. Recherches sur des latex de Sicile.

Par **M. C. Harriès**.

(*Berichte d. d. chem. Ges.*, XXXVII, novembre **1904**, 3842.)

Résumé

C. Harriès, dont les études sur le caoutchouc sont connues de nos lecteurs (1), a de son côté cherché à résoudre la question posée par Weber sur la forme où existe le caoutchouc dans le latex.

Il s'est adressé pour cela à des producteurs du genre ficus, dont plusieurs, comme l'on sait, fournissent des latex à caoutchouc, et qui ont l'avantage de pouvoir être expérimentés à proximité des laboratoires de nos universités.

On trouve en Sicile, en abondance, un arbre de belle venue, le *ficus magnolooïdes Borci* qui aurait été l'objet à plusieurs reprises de tentatives d'exploitation industrielle sur lesquelles il n'a été d'ailleurs rien publié. Cet arbre fournit abondamment, vers juin-juillet, un latex qui à côté d'un peu de caoutchouc, contient comme produit dominant un composé oxygéné de formule $C^{10}H^{16}O^3$, composé cristallisé en feuillets blancs, fondant à 115°, se ramollissant vers 111°. Les essais de l'auteur ayant été faits en mars et avril, le rendement en latex était assez médiocre. Néanmoins, en incisant les jeunes pousses d'arbres de 15 ans, il a été assez facile de recueillir, dans de petits godets de fer blanc, quelques centaines de centimètres cubes de latex. Aussitôt après l'incision, le latex coule assez vite ; mais bientôt l'afflux se ralentit, la plaie se trouvant obturée par le latex même qui épaissit et se coagule en une sorte de résine molle. Dans le cas présent, il est inexact de parler de coagulation, car la solidification paraît plutôt due à la cristallisation du produit oxygéné.

Aussitôt le latex recueilli, on en agita 300 centimètres cubes avec de l'éther. Ce solvant laisse un sérum aqueux coloré qui contient un sucre réducteur. La couche éthérée, séparée à l'entonnoir à robinet, est passée sur un filtre où elle abandonne quelque peu de substance insoluble, probablement d'albumine. La liqueur filtrée est limpide, un peu jaunâtre. Par évaporation elle laisse un sirop jaune clair qui, au repos, abandonne des cristaux.

Ayant constaté, par des essais préalables, que l'extrait éthéré ne contient pas d'autres substances que les cristaux $C^{10}H^{16}O^3$ et le caoutchouc ou sa substance-mère, l'auteur a réussi à les séparer en faisant cristalliser à plusieurs reprises le composé oxygéné de la solution éthérée assez concentrée.

---

(1) Voir notamment, *Monit. scient.*, **1904**, p. 201 et p. 838.

Au fur et à mesure que le corps cristallisé était éliminé, on constatait que l'autre corps perdait les caractères d'huile pour acquérir ceux d'une masse blanche, élastique, nerveuse, de plus en plus ressemblante à du caoutchouc. Cette substance élastique, bien que soluble en totalité dans une suffisante quantité d'éther, n'offre aucune propriété permettant de la regarder comme quelque diterpène ou sesquiterpène aliphatique : à la distillation sèche, elle se comporte tout comme du caoutchouc.

Ce corps plastique et élastique est insoluble dans l'alcool qui le coagule de sa solution éthérée sans le modifier en apparence. Cependant l'auteur signale que plus il multipliait ces précipitations et redissolutions, plus le précipité se redissolvait avec difficulté dans l'éther. Après sept à huit précipitations, le caoutchouc obtenu est pur et donne à l'analyse des chiffres voisins de ceux que réclame la formule $(C^{10}H^{15})^n$.

	Calculé pour $C^{10}H^{16}$	Trouvé	Trouvé pour le caoutchouc para
C.	88,23	86,99	86,30
H.	11,76	11,98	11,50

Les essais pour déterminer la grandeur moléculaire de ce caoutchouc ont échoué pour les mêmes raisons que les tentatives du même ordre faites jusqu'ici pour le para.

Le nitrosite, dérivé par l'action de l'acide nitreux soigneusement desséché, fond à 158-162°, en se décomposant. Il a donné à l'analyse :

	Calculé pour $C^{10}H^{15}Az^3O^7$	Trouvé
C.	41,52 %	40,57 %
H.	5,19 »	5,38 »

L'auteur relève l'observation suivante : si l'on ajoute à l'extrait éthéré soit directement, soit après évaporation, une goutte d'acide formique (réaction de Weber) on observe aussitôt la formation d'un coagulum blanc. Si l'on exprime celui-ci et qu'on le reprenne par l'éther, on constate que ce coagulum y est encore soluble. Ce n'est qu'en renouvelant l'opération à plusieurs reprises, et notamment après dessiccation que le caoutchouc précipité perd peu à peu sa solubilité.

Des expériences analogues ont été répétées sur du latex d'un *ficus elastica* examiné dans un jardin de la banlieue de Palerme. Le latex est plus riche en caoutchouc que celui du *ficus magnolooïdes*. Il s'est montré formé pour moitié environ de caoutchouc et d'un composé cristallisé, fondant vers 195°, assez analogue au précédent, de même composition centésimale, mais avec une grandeur moléculaire voisine de $(C^{10}H^{16}O)^2$. Poids moléculaire calculé 304 ; trouvé 337,5.

Harriès conclut : Dans les latex que j'ai examinés, le caoutchouc se présente sous une forme qui à la vérité se distingue, au début, du caoutchouc ordinaire par ses caractères de solubilité ; toutefois, il semble exister déjà à l'état de molécule assez condensée et ne possède rien des propriétés que l'on pourrait attendre d'un diterpène aliphatique (1).

Les modifications progressives de solubilité du caoutchouc isolé pourraient être dues à une complication de la molécule.

On voit que Harriès conclut que si le caoutchouc existe dans le latex à l'état de polyprène moins condensé que le caoutchouc isolé tel que nous le connaissons, cette condensation ne va pas cependant jusqu'à une sorte de carbure générateur de la grandeur moléculaire d'un diterpène. Il n'y a rien dans ses observations de positivement contraire aux vues de Weber.

Quant à l'expérimentation de K. de Jong et Tromp de Haas, elle ne paraît pas suffisante pour les infirmer. Il est fâcheux qu'ayant eu en main un latex tout au moins analogue par sa provenance botanique à celui avec lequel opérait Weber au Mexique, ces savants n'aient pas répété simplement l'essai caractéristique de leur devancier : le battage avec l'éther (2), suivi de la dessiccation du solvant, signalée comme retardant la polymérisation ; dans une pareille dissolution, parfaitement fluide, une goutte d'acide chlorhydrique, dit Weber (3), « provoque une ébullition « vive qui bientôt devient tumultueuse et presqu'explosive : en peu d'instants le tout s'est pris « en une masse spongieuse dont la température, au moment de la coagulation, est voisine de « 61°C. ».

Voilà l'expérience décisive et qu'il fallait répéter dans sa teneur et démontrer fausse.

Car, lorsque dans sa critique, C. Harriès dit que Weber ne base sa manière de voir que sur des caractères de solubilité, il se trompe : il y a de plus ce dégagement de chaleur accompagnant une modification d'état de la matière qui ne peut s'interpréter autrement que par une réaction de polymérisation, ainsi que l'a fait Weber.

Celui-ci s'est d'ailleurs défendu en critiquant d'un ton assez acerbe les expériences de Tromp de Haas et de K. de Jong (4).

---

(1) Un pareil composé, selon toutes analogies avec les sesquiterpènes aliphatiques connus, devrait se présenter sous forme d'une huile épaisse, distillant, peut être avec décomposition partielle, vers 180-190°C. sous 10 millimètres de pression. Les sesquiterpènes aliphatiques sont moyennement solubles dans l'éther, insolubles dans l'alcool qui les précipite de leurs solutions éthérées, mais sans les altérer, bien que ce soient des corps aisément polymérisables.

(2) *Monit. scient.*, mars **1904**, p. 206.

(3) Harriès parle d'acide formique.

(4) *Gummizeitung*, XIX, novembre **1904**, p. 101.

Cet article essentiellement polémique ne contient comme faits d'expériences nouveaux que le détail des observations au microscope du latex de Castilloa, qui ne sont pas à leur place dans ce recueil et quelques données sur la façon très particulière dont se comportent certaines sortes de caoutchouc à l'égard des solvants. Nous en parlerons plus loin.

Un second mémoire, paru dans le même recueil, en février 1905 (1), reprend la question en réponse aux objections présentées par divers auteurs, en particulier G. Fendler, Esch et Chwolles dont nous résumons les mémoires ci-dessous.

Ce travail est malheureusement le dernier qu'ait publié l'auteur, mort subitement en janvier dernier en pleine maturité et force de production.

Sur la solubilité du caoutchouc dans divers liquides.

Par **M. G. Fendler.**

(*Gummizeitung.*, XIX, **1904**, p. 41.)

EXTRAIT

C. O. Weber ayant affirmé récemment en contradiction avec d'autres auteurs que l'éther ne dissout pas trace de caoutchouc, j'ai pensé intéressant de revoir la façon dont se comporte le caoutchouc à l'égard de quelques solvants.

J'ai expérimenté avec l'éther, l'éther de pétrole et le benzène, et étendu mes essais à un grand nombre de sortes de caoutchouc.

J'ai opéré de la façon suivante : 3 grammes de caoutchouc découpé en fines lanières et séché dans le vide sur l'acide sulfurique, ont été mis dans un flacon de verre bouché à l'émeri avec 97 grammes de solvant. On a agité à plusieurs reprises pendant 24 heures. Dans quelques cas, il a fallu prolonger l'opération pour dissoudre des parcelles de substance qui semblaient encore insuffisamment extraites.

Un poids connu de la liqueur filtrée sur coton de verre, en général 40 grammes, a été additionné d'alcool absolu, soit 60 centimètres cubes. On a agité fortement pour rassembler tout le précipité en un seul coagulum. Celui-ci a été recueilli, lavé par expression sous l'alcool et finalement séché à 100°, puis pesé. Pour déterminer la quantité de résine restée dissoute dans le solvant étendu d'alcool, on a évaporé une partie de cette liqueur. Connaissant ces deux quantités, on a calculé le poids du caoutchouc mis en œuvre resté non dissous. Voici le tableau des résultats :

Numéro de l'échantillon	Sorte de caoutchouc	Sur 100 parties de caoutchouc il a été dissous			Observations
		Par l'éther	par l'éther de pétrole	par le benzène	
		%	%	%	
1	Para (brut)	46,7	33,0	63,3	Par CS^2 64,4 %
1bis	Contrôle de l'essai 1	47,2	35,3	—	Par CCl^4 77,4 »
2	Para fin 1a (brut)	89	94,2	95,1	
3	Para lavé	95,6	95,4	95,4	
4	Para lavé	97	96	96,4	
5	Para feuille extérieure d'un pain.	68,1	67,4	89,3	Des numéros 1 à 6
6	Para scraps (tête de nègre)	75,5	80,95	93,2	Produits de l'Hévéa
7	Rio plaques brut	85,5	93,3	92	Produit de la Mangabéira
8	1a Maniçoba brut	81,6	80,1	78,[illegible]	Manihot Glaziowii
9	Maniçoba déchiqueté	95,0	95,3	92,7	Par CCl^3 81,2 et 80,9 % ; Par CS^2 — 82,3 %
10	West India Scraps brut	95,8	96,8	95,4	Castilloa elastica
11	Mexican Scraps brut	85,5	89,5	88,2	» »
12	Guatemala Sheets brut	80,3	80,3	78,1	» »
13	Madagascar brut	87,9	92,5	92,5	
14	Calabar brut	64,8	65,3	68,0	
15	Haut Congo brut	90,3	93,7	89,7	
16	Caoutchouc des racines de Mozambique	47,8	46,0	50,8	
17	Boules de Cameroun	96	94,8	93,7	
18	Thimbles du Congo (rouges)	54,8	57,9	58,1	
19	Isangui (Afrique)	89,2	89,0	89,8	
20	Ouest Afrique caoutchouc du Manihot Glaziowii	80,0	81,8	79,2	Par CCl^4 — 84,0 ; Par CCl^4 — 85,0
21	Du Togo caoutchouc du Manihot.	84,0	85,3	85,4	
22	Bornéo prima	81,8	89,5	87,2	
23	Bornéo ordinaire	69,8	70,9	72,2	
24	Para de Ceylan brut	72,9	86,9	96,7	
25	Bissao (Guinée portugaise)	88,2	92,2	90,5	
26	Java 1a	94,0	94,6	92,0	

(1) *Ibid.*, XIX, p. 354.

On voit que parmi les 26 sortes de caoutchouc examinées, on n'en a pas trouvé une seule qui fut réellement insoluble dans l'éther. Au contraire, l'éther semble être un bon dissolvant du caoutchouc. Dans la plupart des cas la proportion de caoutchouc dissoute dans les conditions de l'expérience a été la même pour les trois solvants examinés; les quelques exceptions à relever ressortent de la comparaison des chiffres.

En général, les solutions dans l'éther et dans l'éther de pétrole sont plus troubles que celles correspondantes dans le benzène ; ces dernières par contre sont moins fluides.

Pour connaître la proportion de l'insoluble, il faut ajouter au chiffre du caoutchouc dissous la teneur de résine déterminée comme je l'ai indiqué plus haut. En bornant le calcul aux résultats obtenus avec le benzène, on trouve les chiffres suivants :

Numéros	Sorte de caoutchouc	Caoutchouc dissous $^0/_0$	Résine $^0/_0$	insoluble $^0/_0$
1	Para brut	63,3	2,1	34,6
2	Para *1a*	95,1	4,6	0,3
3	Para lavé	95,4	2,7	1,9
4	Para lavé	96,4	3,7	0,0
5	Para écroutures	89,3	7,1	3,6
6	Sernamby Para	93,2	2,5	4,3
7	Mangabeira	92	6,3	1,7
8	*1a* Maniçoba brut	78,2	3,6	18,2
9	Maniçoba lavé	92,7	5,2	2,1
10	Westindia Scraps	95,4	3,3	1,3
11	Mexicain Scraps	88,2	11,7	0,1
12	Guatemala	78,1	17,6	4,3
13	Madagascar	92,5	8,0	0
14	Calabar	68,0	29,8	2,2
15	Haut Congo	89,7	4,8	5,5
16	Mozambique, racines	50,8	2,3	46,9
17	Cameroun	93,7	4,6	1,7
18	Thimbles Congo	58,1	3,0	38,9
19	Isangui	89,8	6,2	4,0
20	Manihot Gl. (Afrique allemande)	79,2	7,1	13,7
21	id. (Togo)	85,4	6,2	8,4
22	Bornéo *1a*	87,2	8,6	4,2
23	Bornéo *2a*	72,2	24,7	3,1
24	Para Ceylan	96,7	2,1	1,2
25	Bissao	90,5	4,8	4,7
26	Java *1a*	92,0	5,2	2,8

Donc l'insoluble, dans les caoutchoucs bruts ou lavés, varie depuis 0 jusqu'à 39 $^0/_0$. De quelle nature est-il ?

Gladstone et Hibbert (1) pensent que la partie insoluble du caoutchouc para résulte de l'action de la chaleur pendant l'enfumage. Weber la considère comme formée par un composé oxygéné, contenant 28 $^0/_0$ environ d'oxygène et répondant à la formule approximative $C^{30}H^{64}O^{10}$. Payen, au contraire, avait trouvé que la partie insoluble du caoutchouc avait la même composition que la partie soluble.

Je pense pouvoir démontrer par des analyses que je publierai plus tard que la façon différente dont se comportent les caoutchoucs à l'égard des solvants doit être attribuée à des causes diverses. Dans certains cas, on trouve dans l'insoluble des composés oxygénés, comme le pense Weber ; dans d'autres échantillons, j'ai rencontré au contraire l'hydrocarbure insoluble que Payen considère comme un polymère supérieur du caoutchouc soluble.

Quelques observations de C. O. Weber sur la solubilité du caoutchouc.

Dans ses dernières publications, Weber s'est attaché à montrer comment il avait été amené à considérer le caoutchouc comme étant complètement insoluble dans l'éther.

Parmi les détails qu'il donne à ce sujet, quelques-uns méritent d'être relevés. Ses premiers essais sur la solubilité du caoutchouc dans divers véhicules ont été exécutés en 1891, avec du caoutchouc de feuille anglaise obtenue de para fin hard cure de la meilleure qualité. Or, ce caoutchouc, même abandonné pendant plusieurs semaines dans l'éther, s'y est fortement gonflé mais sans s'y dissoudre. Les mêmes essais repris 9 ans plus tard par un collaborateur de l'auteur sur un reste de la même feuille de caoutchouc ont donné le même résultat. Je n'ai pas, aujourd'hui, dit Weber, le moindre doute sur ce fait que nous avons eu réellement entre les mains, mon assistant et moi, une sorte de para complètement insoluble dans l'éther.

La question de la solubilité du caoutchouc est fort compliquée. La publication de Fendler (2) m'a engagé à la réétudier. J'ai employé à ces essais du para hard cure (du haut fleuve) du para Caviana (soft cure, bas fleuve) du para de Ceylan, d'arbres cultivés dans l'état de Bukit Rajah, enfin une feuille ob-

---

(1) *Journ. chem. soc.*, **1888**, p. 679.
(2) Précédente.

tenue par coagulation spontanée d'un latex de para, simplement découpée ensuite en fines lanières, mais non desséchée. Je publierai, plus tard, ces résultats encore incomplets en me bornant à dire, dès maintenant que la solubilité dans l'éther de ces diverses sortes de para a varié dans des limites tout à fait extraordinaires, de telle sorte qu'on ne peut pas en réalité, parler d'une *solubilité* du caoutchouc brut dans l'éther, dans le sens qu'on attache en chimie à ce mot. J'ai trouvé des sortes de para aussi peu solubles dans le benzène et le chloroforme que dans l'éther. Dans ces cas, c'est le sulfure de carbone qui s'est montré le dissolvant le plus actif. Il n'y a donc pas non plus de *meilleur dissolvant* pour le caoutchouc et la partie qui reste insoluble est non seulement variable par sa quantité, mais aussi dans sa composition.

La partie soluble dans l'éther, élimination faite des premières extractions qui ont entraîné les résines, a donné à l'analyse des chiffres exactement concordants avec la formule $C^{10}H^{16}$ de l'hydrocarbure du caoutchouc pur. La fraction définitivement insoluble dans l'éther est d'autant plus oxygénée que sa proportion $^0/_0$ du caoutchouc examiné est plus faible. Avec d'autres solvants que l'éther, le benzène ou le chloroforme par exemple, la séparation n'est jamais aussi tranchée. On n'obtient pas des fractions donnant à l'analyse les chiffres du caoutchouc pur ; elles contiennent toujours plus ou moins de composés oxygénés.

Les anciennes idées de Payen sur les différences de qualité d'un caoutchouc à l'autre selon la proportion d'insoluble qu'ils peuvent contenir ne peuvent se soutenir. On sait qu'il suffit de réchauffer un caoutchouc au mélangeur pour qu'il devienne soluble en totalité dans tous les solvants usuels. Cependant à cette règle très générale, j'ai pu constater une exception singulière : le caoutchouc du Congo connu sous le nom de « Lac Léopold II » déchiqueté et séché, se dissout très normalement dans le benzène en une solution de viscosité moyenne, de bon pouvoir adhésif et qui se conserve sans altération. Si avant de le dissoudre dans le benzène, on travaille ce caoutchouc pendant un quart d'heure environ au mélangeur, il se dissout en apparence plus aisément qu'avant. La liqueur est opaque, très foncée et après quelque temps la plus grande partie du caoutchouc dissous s'en sépare à l'état de précipité floconneux très fin qui ne se redissout plus même après des mois de contact [1].

Comme le dit justement Weber, la question solubilité du caoutchouc n'est pas simple. Peut être cela tient-il en partie à une confusion d'idées créée par une confusion de mots. Ce qu'on appelle communément une dissolution de caoutchouc serait plus exactement dénommé un mucilage. Le colloïde caoutchouc se gonfle dans les solvants usuels, la benzine par exemple. Par agitation, s'il y a peu de solvant, on obtient une pâte plus ou moins consistante ; la colle de caoutchouc. Si elle est épaisse, un objet lourd peut y rester indéfiniment en suspension comme emprisonné dans un bloc de gélatine. Si l'on étend davantage, le mucilage se dilue, prend une fluidité relative, sa viscosité diminue, mais à aucun moment il n'y a discontinuité réelle entre le caoutchouc non dissous et la liqueur qui le baigne. Ce liquide, même très étendu, n'a pas les caractères d'une dissolution. Même avec 500 parties de benzine pour 1 partie de caoutchouc sec, le liquide ne filtre pas à travers un papier Berzélius. S'il passe quelques centimètres cubes, leur teneur en caoutchouc varie constamment. Elle diminue tandis que la teneur de la liqueur restée sur le filtre augmente. Donc même à cette dilution, il n'y a pas véritablement dissolution. Ce n'est qu'un mucilage très étendu et continu.

Pour qu'on puisse parler de dissolution et de solubilité du caoutchouc dans un liquide, il faudrait que ce liquide mis au contact d'un excès de caoutchouc en prit une quantité déterminée, qu'après séparation de la dissolution, en ajoutant sur le caoutchouc en excès une nouvelle dose de solvant, encore insuffisante pour tout dissoudre, on obtint de nouveau un liquide *saturé*, contenant même proportion de substance sèche que celle trouvée dans la première dissolution, etc.

De semblables conditions semblent difficiles à réaliser pour le caoutchouc que tous les auteurs s'accordent à reconnaître comme un colloïde. Or le caractère essentiel des colloïdes, d'après Duclaux [2] est précisément l'insolubilité.

Cependant nous ne croyons pas impossible que l'on reconnaisse un jour au caoutchouc la propriété de donner de réelles solutions. Il faudrait avant tout que les expérimentateurs partent d'un caoutchouc défini, homogène, non d'un mélange brut de polyprènes à tous états de polymérisation. L'observation de Weber que l'éther ne dissout que l'hydrocarbure de caoutchouc pur pourrait être mise à profit pour cette purification.

Il conviendrait ensuite d'opérer avec des solvants convenables, capables de dissoudre du caoutchouc sans le gonfler *ad infinitum*, condition que ne semblent remplir aucun des solvants usuels. Des mélanges d'éther et d'alcool ou de benzène et d'alcool paraissent indiqués à cet effet ; ils gonflent peu le caoutchouc, beaucoup moins que l'éther ou le benzène seul, et cependant une partie de caoutchouc entre en dissolution sans qu'il y ait, comme dans le cas du solvant isolé, *continuité* entre le caoutchouc en pâte épaisse et la solution. Enfin il ne faut pas perdre de vue que les colloïdes étant par essence peu diffusibles, il sera nécessaire de multiplier les contacts par une bonne agitation.

(1) C. O. Weber. — *Gummizeitung.*, XIX, novembre **1904**, p. 101.
(2) *Bulletin Soc. Chim.*, III, 33-34 (janvier **1905**).

Sur l'albane de la Gutta-Percha

Par **M. A. Tschirch**

(*Archiv. der Pharm.*, CCXLI, p. 481).

Résumé

Les auteurs qui ont étudié l'albane de la gutta-percha ne s'accordent pas sur sa composition ni sur ses propriétés.

Le dernier travail sur cette question est dû à W. Ramsay, H. Chick et F. Collingridge [1] qui ont isolé de la Gutta une albane cristallisée et une albane amorphe, la première fondant vers 201-204°, à laquelle ils attribuent la formule $C^{17}H^{26}O$. L'albane amorphe fond à 190-197° et serait $C^{17}H^{28}O$, ces formules n'étant d'ailleurs qu'une indication des rapports atomiques.

Ayant à ma disposition de la Gutta-Percha conservée depuis plus de 20 ans, dans les collections de l'Institut pharmaceutique de l'université de Berne, Gutta devenue friable, j'ai pensé intéressant de l'étudier et de la comparer à de la Gutta normale du commerce. Le fragment examiné en forme de briquette était extérieurement d'un gris blanchâtre, presque blanc. Il se brisait sous un faible effort, et se réduisait en poudre fine au mortier.

On a traité cette poudre par l'alcool bouillant durant 4 à 5 heures, au reflux ; on filtre chaud. La portion de Gutta non encore transformée fond dans l'alcool et englobe la partie soluble, si bien qu'après chaque extraction, nous avons extrait la masse plastique du ballon et nous l'avons étalée en feuille mince qui, après refroidissement était découpée en fines lanières.

Pour traiter 180 grammes de Gutta, on a repris 16 fois l'opération. Les liquides filtrés ont été tenus séparés. Les quatre premiers étaient colorés en jaune et contenaient toute la résine fluavile de Bayen. Les suivants ne paraissaient plus en contenir. Par refroidissement des extraits filtrés, l'albane se sépare à l'état cristallin, plus ou moins empâtée dans des résines jaunes amorphes, puis de plus en plus incolore, et, dans les derniers extraits, complètement blanche.

Au total on a obtenu ainsi de 180 grammes de Gutta, 55 grammes d'albane brute.

Le microscope montre que le produit cristallin n'est pas homogène même lorsqu'on modère la cristallisation par un lent refroidissement. A côté de feuillets incolores et d'aiguilles, on reconnaît des sphérites légèrement jaunâtres qui diminuent en quantité pour disparaître complètement à partir de la onzième extraction. On ne voit plus alors que des feuillets. La seizième extraction a fourni des cristaux de 3 à 4 millimètres de long. La quantité obtenue diminue du premier extrait, environ 22 grammes jusqu'au dernier, 0,5 gr. seulement.

Même après plusieurs recristallisations, on n'a pas obtenu de dépôt homogène avec les premiers extraits.

Le point de fusion du premier est indécis entre 115 et 130° ;

Le dixième extrait fond à 194-200° ;

Enfin le seizième à 220-222°.

En recristallisant jusqu'à une vingtième fois les fractions intermédiaires, on a obtenu finalement des produits à point de fusion net et donnant au microscope l'impression d'une complète homogénéité.

Sphéritalbane. — Les cinq premières fractions digérées longtemps avec de l'alcool fort, au bain-marie à 40°C. ont donné des liqueurs qui, à la longue, déposaient une albane exclusivement riche en sphérites.

Plus on prolongeait la durée d'extraction et plus la masse d'abord pâteuse prenait l'apparence pulvérulente. Elle finit par se dissoudre en totalité dans l'alcool, en donnant toujours des sphérites par refroidissement. Après de nombreuses recristallisations, celles-ci se sont montrées homogènes sous le microscope, avec un point de fusion rigoureux à 152°.

L'analyse conduit à la formule $C^{15}H^{23}O$.

La sphéritalbane est peu soluble dans l'alcool froid ; bien soluble dans l'alcool chaud et très facilement dans l'éther, l'acétone, le chloroforme, le benzène, le toluène. Elle ne se dissout pas dans l'eau, ni dans les lessives alcalines. Sa solution alcoolique est neutre au polarimètre.

Albane cristallisée. — En réunissant les cristaux des onzième à la seizième extraction et les recristallisant à plusieurs reprises dans l'alcool bouillant, on a obtenu des feuillets de 3 à 4 millimètres de long, absolument blancs, à éclat nacré, fondant à 227,5-228°.

Les chiffres donnés par l'analyse ne conduisent pas à une formule nette.

	Trouvé					Calculé pour :		
	I	II	III	IV	V	$C^{19}H^{26}O$	$C^{20}H^{26}O$	$C^{60}H^{80}O^3$
C.	84,64	84,76	84,80	84,71	84,71	84,44	85,10	84,90 °/o
H.	9,35	0,76	9,48	9,06	9,41	9,06	9,57	9,43 »

Le poids moléculaire d'après Beckmann par élévation du point d'ébullition dans la solution acéto-

(1) *Monit. scient.*, **1904**, p. 207 et suivantes.

nique a été trouvé égal à 280, moyenne de cinq déterminations. La formule en C^{19} demande 270, la formule $C^{20}H^{26}O = 282$.

Des expériences de poids moléculaire par cryoscopie en solution dans le phénol ont donné des chiffres tout différents : 451 et 448.

L'albane cristallisée est tout à fait insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, même à chaud. Elle est bien soluble dans l'éther, le chloroforme, etc. Elle est optiquement inactive.

Les fractions intermédiaires 6 à 10 contenaient en mélange l'albane cristallisée et la sphérite. Par de fréquentes extractions et des recristallisations répétées, on est arrivé finalement au point de fusion fixe 228° de l'albane cristallisée. En tout, on a pu en produire 15 grammes environ. Des liqueurs-mères on a réussi à isoler de nouvelles quantités de sphéritalbane avec le point de fusion rigoureux 152°.

Albanane. — Le résidu de l'extraction alcoolique a été dissous dans le chloroforme (environ 4 kilogrammes) à froid. La liqueur trouble a été filtrée, puis réduite par distillation au 1/4 environ. La liqueur chaude a été versée dans 2 litres d'alcool. La Gutta inaltérée se précipite sous forme de pâte se solidifiant à froid. La liqueur, restée trouble, ne se clarifie pas par filtration. Après quelques temps de repos, elle laisse déposer des flocons qui, au microscope, apparaissent formés par des agglomérats de fines aiguilles. Celles-ci sont tout à fait insolubles dans l'alcool et fondent exactement à 61°C. Je propose de les nommer albanane.

Les proportions relatives de ces trois composés, dans l'échantillon examiné, auraient été approximativement :

Albane cristallisée	environ 15
Sphérite albane	» 30
Albanane.	» 0,1

En reprenant ces expériences sur de la gutta commerciale fraîche (1), l'auteur n'a pu dissoudre dans l'alcool que 42 grammes d'albane sur 450 grammes de substance mise en œuvre. La proportion de ces composés est donc bien moindre dans le produit récent. Dès le sixième extrait, l'alcool ne dissout plus rien. Tous les extraits étaient colorés en jaune et déposaient, du jour au lendemain une masse résineuse demi-fondue. On décantait la liqueur qui, après quelques jours, donnait des cristaux mélangés d'aiguilles et de sphérites, mais sans aucun feuillets d'albane cristallisée.

De ces cristaux bruts on a pu isoler par cristallisation répétées de la sphéritalbane identique à celle obtenue avec la vieille gutta, $C^{15}H^{22}O$, fondant à 152°.

La cryoscopie, en solution phénolique, conduit au poids moléculaire 435,5 qui correspondrait à la formule doublée : $C^{30}H^{44}O^{2} = 436$.

D'autre part, on a obtenu des cristallisations d'aiguilles mélangées de sphérites, qu'en raison de leur point de fusion différent, 142°, restant cependant invariable par de nouvelles cristallisations, je considère comme représentant un isomère de la sphéritalbane.

En reprenant le résidu insoluble par le chloroforme, comme précédemment, on a obtenu l'albanane avec son point de fusion 61°.

Les proportions de ces différents corps dans la Gutta récente sont (2) :

Sphéritalbane fondant à 152°.	30 parties
Isosphéritalbane fondant à 141°.	8 »
Albanane.	1 »
Albane cristallisée	0 »

Le mémoire se termine par des considérations théoriques et l'exposé des formules développées provisoires que l'auteur attribue aux différentes albanes qu'il a isolées. Ce sont là, l'auteur en convient lui-même, des spéculations prématurées. Mais une conclusion s'impose, si l'on rapproche les résultats de Tchirsch de ceux de Ramsay et de leurs devanciers : c'est que le nombre des composés oxygénés qu'on peut s'attendre à rencontrer dans la gutta est bien plus grand qu'on ne le pensait jusqu'ici. Nous ne connaissons sans doute encore qu'un petit nombre des oxypolyterpènes que peut fournir la gutta par oxydation et altération spontanée à l'air.

L'auteur poursuit ces études.

---

(1) Laquelle ? Il est certainement difficile de connaître la provenance botanique d'une gutta commerciale ; mais à défaut de ce renseignement, les auteurs qui étudient le caoutchouc ou la gutta, devraient tout au moins spécifier la sorte commerciale avec laquelle ils ont expérimenté.

(2) Il ne ressort pas clairement du texte si ces proportions se rapportent à 100 parties de gutta brute ou s'ils n'ont qu'une valeur statistique comparée.

Contribution à l'étude des caoutchoucs ; sur les dédoublements et la constitution du caoutchouc Para.

Par **M. C. Harriès.**

(*Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft*, XXXVIII (**1905**), p. 1195.)

En poursuivant mes recherches sur la décomposition du caoutchouc para au moyen de l'ozone (1), j'ai constaté que l'ozonide formé par addition directe de O^3 à la molécule du para, de formule $C^{10}H^{16}O^6$, se décompose quantitativement par ébullition avec l'eau en acide ou aldéhyde lévulique. Il ne se forme aucun autre produit, ni acétone, ni autre aldéhyde ou acide.

La combinaison de point de fusion 197° que j'avais obtenue en petite quantité à côté de l'acide lévutique a été reconnue comme un peroxyde de l'aldéhyde lévulique, à propriétés acides, de formule :

$$\begin{array}{l} O : C(CH^3).\,CH^2.\,CH^2.\,CH : O \\ \cdot\cdot \hspace{10em} \cdot\cdot \\ O\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!O \end{array}$$

Elle se produit d'après un mécanisme spécial de dédoublement des ozonides, dont je ferai connaître les détails plus tard, qu'expriment les équations suivantes :

$$(CH^3)^2C : CH.R + O^3 = \begin{array}{c} (CH^3)^2C - CH.\,R \\ \cdot \quad\quad \cdot \\ O.\,O.\,O \end{array}$$

$$\begin{array}{c} (CH^3)^2C - \vdots\, CH.\,R \\ \cdot \quad\quad \cdot \\ O.\,O.\,O \end{array} = (CH^3)^2C\left\langle\begin{array}{l} O \\ \cdot \\ O \end{array}\right. + OCH.\,R$$

Cette réaction s'effectue quelquefois spontanément, sans que nous sachions encore les conditions où elle se déclare dans ce sens. En l'appliquant à l'ozonide du caoutchouc, elle conduit au dédoublement :

$$C^{10}H^{16}O^6 = \begin{array}{l} O : C(CH^3).\,CH^2.\,CH^2.\,CH : O \\ \cdot\cdot \hspace{10em} \cdot\cdot \\ O\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!O \end{array} + CH^3.\,CO.\,CH^2.\,CH^2.\,CHO$$

d'après lequel une moitié environ de l'ozonide doit se retrouver à l'état de peroxyde d'aldéhyde lévulique. L'expérienee confirme cela, approximativement. Ce peroxyde d'aldéhyde, bouilli longtemps avec de l'eau, se scinde à son tour en aldéhyde lévulique, acide lévulique et eau oxygénée.

Or, s'il ne se forme par l'action de l'eau sur l'ozonide du caoutchouc d'autre composé que l'aldéhyde lévulique, nous pouvons en conclure que l'hydrocarbure caoutchouc consiste en un anneau et non, comme on l'admettait jusqu'ici, en une chaîne hydrocarburée ouverte. Telle est la principale conclusion du présent travail.

La première détermination de la grandeur moléculaire de l'ozonide caoutchouc avait conduit à la formule $C^{20}H^{32}O^{12}$ d'où l'on déduisait pour la molécule du para la formule $C^{20}H^{32}$, avec une chaîne fermée continue de 16 atomes de carbone. Mais, depuis, opérant avec des matériaux plus purs, j'ai obtenu des chiffres correspondant très exactement à la grandeur moléculaire $C^{10}H^{16}O^6$ de l'ozonide. La molécule chimique du caoutchouc se réduit donc à un anneau peu compliqué, d'un type naturel non encore signalé jusqu'ici, une chaîne fermée octogonale : le 1,5 diméthyl-cyclo-ocodiène (1-5).

$$(C^{10}H^{16})^x + \text{ozone} = \left[\begin{array}{c} CH^3\ C.\,CH^2.\,CH^2.\,CH \\ O\langle\ \ O,\ O \quad\quad O,\ O\ \rangle O \\ HC.\,CH^2.\,CH^2.\,CH^3 - CH^3 \end{array}\right]_x$$

Caoutchouc para — Ozonide du caoutchouc

$$= \left[\begin{array}{l} O : C(CH^3).\,CH^2.\,CH^2.\,CH : O \\ \cdot\cdot \hspace{10em} \cdot\cdot \\ O\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!O \end{array}\right]_x + CH^2.\,CO.\,CH^2.\,CH^2.\,CHO$$

Peroxyde d'aldéhyde lévulique — Aldéhyde lévulique

---

(1) *Monit. scient.*, **1904**, p. 838.

La structure de la molécule chimique du caoutchouc para serait :

$$\left[\begin{array}{l} CH^3.\ \underset{\bullet\bullet}{C}.\ CH^2.\ CH^2.\ \underset{\bullet\bullet}{CH} \\ \quad HC.\ CH^2.\ CH^2.\ C.\ CH^3 \end{array}\right]_x$$

Il reste à déterminer la grandeur de la molécule physique ; mais celle-ci doit-être le résultat d'une simple addition des complexes chimiques diméthylcyclo-octodiène, sinon nous ne nous expliquerions pas la simplification si nette de la molécule en ozonide de grandeur moléculaire $C^{10}H^{16}O^6$ (1).

On peut supposer une autre combinaison encore dans la formation du complexe caoutchouc par union de restes $CH^3\underset{\bullet\bullet}{C}.CH^2.\underset{\bullet\bullet}{CH^2}.CH$ combinaison conduisant aussi à l'aldéhyde lévulique comme produit d'oxydation ; mais si l'on tient compte des produits connus de la distillation sèche du caoutchouc, isoprène, dipentène, aucune formule n'interprète mieux les faits que celle proposée. La décomposition pyrogénée s'exprime ainsi :

$$\begin{array}{l} CH^3.\ \underset{\bullet\bullet}{C}.\ CH^2.\ CH^2.\ \underset{\bullet\bullet}{CH} \\ CH.\ CH^2.\ CH^2.\ C.\ CH^3 \end{array} = \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^2 \end{array}\!\!\Big> C.\ CH^2.\ CH^2.\ \underset{\bullet\bullet}{CH} \atop CH^2 : CH.\ C.\ CH^3$$

di-isoprène

pouvant se dédoubler en isoprène ou se métamorphoser en dipentène :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^2 \end{array}\!\!\Big> C.\ CH \Big< \begin{array}{l} CH^2.\ CH \\ CH^2.\ CH^2 \end{array}\!\!\Big> C.\ CH^3$$

Le caoutchouc est incontestablement un polymère d'un hydrocarbure en C^5H^8, mais non de l'isoprène, à chaîne ramifiée, bien plutôt d'un hydrocarbure à chaîne droite, le pentadiényle

$$CH^3.\ \underset{\bullet\bullet}{C}.\ CH^2.\ CH^2.\ \underset{\bullet\bullet}{CH}$$

Le terme *polyprène* appliqué comme nom générique aux caoutchoucs considérés comme dérivant de l'isoprène, ne répond pas à leur constitution réelle.

La constatation que le caoutchouc para est un polymère du 1-5-diméthyl-octodiène (1,5) porte à penser que ce carbure doit se retrouver aussi comme produit pyrogéné direct dans les produits de distillation sèche du caoutchouc ; je rappelle ici que, parmi ces produits, j'ai reconnu la présence de deux hydrocarbures $C^{10}H^{16}$ à deux doubles liaisons. L'étude de ces hydrocarbures, dont l'un est peut-être le diméthyloctadiène promet des résultats intéressants. Jusqu'ici j'ai seulement reconnu que la fraction bouillant entre 160 et 170, traitée par l'ozone, fournit un sirop vitreux, ressemblant à celui de l'ozonide du caoutchouc, qui, bouilli avec de l'eau, donne les réactions de l'aldéhyde lévulique.

Nous pouvons considérer comme acquis que la molécule chimique du caoutchouc para contient deux doubles liaisons éthyléniques pour le complexe $C^{10}H^{16}$; ceci est démontré par l'ensemble des faits connus, notamment par l'action des halogènes ou des hydracides sur le caoutchouc. Rien n'autorise l'hypothèse que la molécule $C^{10}H^{16}$ du caoutchouc soit à trois doubles liaisons.

Notre formule ne comportant aucun atome de carbone asymétrique, le caoutchouc para doit être optiquement neutre. C'est ce que vérifie l'expérience aussi bien avec le caoutchouc qu'avec ses dérivés solubles dans l'eau dont aucun ne possède de pouvoir rotatoire.

Cette formule permet un rapprochement intéressant au point de vue de la physiologie végétale : l'hydrocarbure caoutchouc apparaît comme un produit de complication du reste pentadiènyle, C^5H^8, au même titre que la cellulose et l'amidon, polyanhydrides du sucre de raisin. Pour ces derniers, il est vrai, la simplification de la molécule s'effectue par hydrolyse. Il me semble que l'hypothèse d'après laquelle les sucres forment les termes de passage pour tous les autres produits de la plante reçoit un nouvel appui par mes résultats qui permettent de considérer aussi le caoutchouc comme un produit de réduction de sucres en C^5. Les pentoses fourniraient par réduction le reste C^5H^8 qui, à l'état naissant, se condense en $(C^{10}H^{16})^x$, en caoutchouc.

Les relations de l'aldéhyde lévulique qui contient ce reste C^5H^8 avec les sucres sont bien connues. E. Fischer et Laycock ont montré que le sucre donne par distillation sèche, un mélange de furanes méthylés (2). D'après Paal, ces furances se métamorphosent en dicétones. Moi-même j'ai isolé l'α méthylfurane du goudron de hêtre, et c'est comme produit de transformation de cet α-méthylfurane que l'aldéhyde a été isolé tout d'abord. La transformation des sucres en acide lévulique est une constatation déjà ancienne.

On peut aller plus loin dans cette hypothse et supposer que tous les terpènes sont de même en relations avec les sucres et prennent naissance, dans les végétaux par réduction des sucres en pasant par le reste pentadiényle ; les hydrocarbures caoutchouc seraient des produits intermédiaires et les terpènes des produits de fragmentation des premiers (3).

(1) Si la molécule de l'ozonide est admise en C^{10}, comme l'affirme l'auteur et comme le montre la suite du mémoire, pourquoi exprimer dans ces équations qu elle est de grandeur inconnue en affectant d'un exposant x les formules de l'ozonide et du peroxyde d'aldéhyde lévulique ?

(2) *Berichte d. d. chem. G.*, XXII, **1889**, 101.

(3) Ich mœchte aber noch weiter gehen und die Vermuthung aussprechen, dass sæmmtliche Terpenkoerper in der geschilderten Weise planzenphysiologisch mit den Zuckerarten zusammenhaengen und ihre Entstehung aus denselben als Reductionsproducte dem Pentadienyl verdanken, wobei die Kautschuk Kohlenwasserstoffe vielleicht Zwischenglieder und die Terpenkoerper Sprengungsstücke der Ersteren sind.

Partie expérimentale.

A nos premières expériences nous avions employé du caoutchouc para dit purifié (1). Pour le présent travail nous avons poussé encore plus loin les soins de purification.

Le caoutchouc para a été dissous à deux reprises dans le benzène, et précipité par l'alcool. On l'a ensuite extrait pendant 24 heures à l'acétone, au soxhlet, repris par le benzène, précipité par l'alcool, extrait encore une fois par l'acétone et finalement séché dans le vide sur l'acide sulfurique, jusqu'à poids constant.

L'analyse élémentaire conduit à une composition centésimale très voisine de la théorie :

	trouvé	Calcul pour $C^{10}H^{16}$
C	87,85	88,23
H	12,28	12,28

Ozonide du caoutchouc para. — On dissout 10 grammes de para purifié dans 1 litre de chloroforme et réduit la liqueur à 120 centimètres cubes environ par évaporation dans le vide. On a une liqueur épaisse dans laquelle on dirige, en la tenant bien refroidie, un lent courant d'oxygène à 5.5 — 6 % d'ozone. Je compte que la réaction demande autant d'heures que l'on a mis en œuvre de grammes de caoutchouc. On évapore la solution dans le vide, en ayant soin de ne pas dépasser 20° C au bain-marie, de crainte d'explosions violentes. L'augmentation de poids correspond à la formation quantitative d'ozonide. On reprend par 2 volumes environ d'éther acétique et reprécipite l'ozonide par 20 volumes environ d'éther de pétrole. Il se sépare une huile presque incolore qui, sous l'exsiccateur, se concrète en général après quelques heures. Ce produit offre les réactions déjà décrites. De nouvelles analyses ont conduit très exactement à la formule $C^{10}H^{16}O^{6}$ et la détermination de poids moléculaire, par abaissement du point de congélation de l'acide acétique a donné les chiffres 227, 224,5, 246,8, tandis que le calcul exige 232.

Je rappelle que mes premières déterminations dans le benzène comme solvant avaient donné des résultats variables.

Par la méthode d'ébullition dans l'acétate de méthyle, j'ai trouvé PM = 241,2.

Transformation de l'ozonide par l'eau. — Si l'on verse l'ozonide sur une couche d'eau et qu'on traite le tout par un courant de vapeur d'eau, l'ozonide entre peu à peu en dissolution et l'aldéhyde lévulique distille avec la vapeur. Le distillat réduit fortement la liqueur de Fehling et donne une intense réaction de pyrrol. Pour en isoler le pentanonal, on y ajoute de l'acétate de phénylhydrazine. Il se sépare un sirop qui se solidifie au contact d'un acide minéral dilué.

Par cristallisation dans l'alcool, on obtient de petites aiguilles fondant à 197°, identiques à la phénylméthyldihydropyridazine préparée avec l'aldéhyde lévulique pure. L'analyse confirme la formule $C^{11}H^{12}Az^{2}$.

Si l'on traite le distillat par le chlorhydrate d'hydroxylamine et le bicarbonate de sodium, et qu'on évapore à sec, dans le vide, on extrait par l'éther la dioxime en beaux cristaux fondant à 67-68°, dont le point de fusion s'élève par recristallisation dans le benzène à 70° environ.

Comme dernière caractérisation, j'ai isolé l'aldéhyde lévulique en nature et contrôlé son point d'ébullition. A cet effet, il ne faut pas entraîner l'aldéhyde à la vapeur d'eau ; il est préférable de faire bouillir l'ozonide au reflux, avec le moins d'eau possible, parce que l'éther ne reprend l'aldéhyde que de ses solutions concentrées et saturées de carbonate de potassium.

Trouvé $D_{21,5}$	1,016
» $n_{(D)21,5}$	1,42695
Réfraction moléculaire calculée pour 2 C : O.	25,305
Trouvé	26,032

Il faut noter que le distillat d'aldéhyde contient toujours de l'eau oxygénée provenant du dédoublement de l'ozonide.

Traitement du résidu de la distillation avec vapeur d'eau. Acide lévulique. — Lorsque l'eau condensée ne donne plus la réaction du pyrrol, le résidu du ballon est formé presque exclusivement d'acide lévulique. On l'isole en séchant dans le vide et distillant. L'acide lévulique passe, sous 10 millimètres de mercure entre 140 et 145°. J'ai dit par erreur, dans mon premier mémoire, que le rendement en acide lévulique est de 70 % de l'ozonide. En réalité, la moyenne de rendement de plusieurs expériences est voisine de 25 %.

Peroxyde d'aldéhyde lévulique. — En faisant agir la vapeur d'eau pendant peu de temps sur l'ozonide et abandonnant la liqueur au repos, il se sépare en abondance des cristaux qui purifiés par expression et recristallisation, fondent, en se décomposant, vers 197°. De 6 grammes d'ozonide, on obtient à peu près 2,5 gr. de peroxyde. Celui-ci se présente, sous le microscope, en feuillets plats, allongés. En raison de son instabilité il est difficile de le faire recristalliser dans les solvants usuels. On réussit le mieux dans l'eau. On le met en suspension dans ce liquide, y dirige un courant de vapeur jusqu'à dissolution puis laisse refroidir. Si l'on insiste sur le chauffage, le peroxyde se scinde en aldéhyde et acide lévulique.

L'analyse donne des chiffres correspondant très exactement à la formule $C^{5}H^{8}O^{4}$.

Ce peroxyde déplace l'iode de l'iodure de potassium, décolore les solutions étendues de permanganate et d'indigo, réduit légèrement le nitrate d'argent ammoniacal. Il ne réduit pas directement la liqueur de Fehling et ne montre la réaction du pyrrol qu'après quelque temps d'ébullition avec l'eau, après dédoublement partiel en aldéhyde. Il est insoluble dans le chloroforme, l'éther, l'éther de pétrole, le benzène. Il se dissout à chaud dans l'eau, l'alcool, l'éther acétique. Il possède des

(1) *Monit. scient., loc. cit.*

caractères acides et se dissout dans les alcalis. Son sel d'argent est peu soluble. D'après son acidité, titrée à la soude 1/10 normale, la molécule $C^5H^8O^4$ possède 1 atome d'hydrogène salifiable. Le poids moléculaire déterminé par l'abaissement de congélation de l'acide acétique cristallisable a été trouvé 123,8. Le calcul pour $C^5H^8O^4$ donne 132.

D'après ces résultats, nous avons vraisemblablement affaire à un peroxyde normal de l'aldéhyde lévulique :

$$\begin{array}{l} O : C(CH^3).\ CH^2.\ CH^2.\ CH : O \\ O\text{=======================}O \end{array}$$

Les deux carbonyles doivent se saturer réciproquement, car je n'ai pas réussi à obtenir une phénylhydrazone. L'hydrogène acide est probablement celui du reste aldéhyle-carbonyle.

Je n'ai pas réussi à produire ce peroxyde en faisant agir l'eau oxygénée sur l'aldéhyde lévulique.

On observe quelquefois la formation de cristaux de peroxyde dans la solution chloroformique de l'ozonide du caoutchouc para. De 10 grammes d'ozonide j'ai pu isoler 1 gramme de cristaux, tandis que l'ozonide brut séparé contenait de l'aldéhyde lévulique libre

Il était important de vérifier l'absence, parmi les produits de décomposition de l'ozonide, de tous autres aldéhydes ou cétones volatils. A cette fin, j'ai fait bouillir au réfrigérant ascendant 20 grammes d'ozonide avec 500 grammes d'eau. Après complète dissolution, j'ai passé le produit dans une cornue en cuivre et distillé avec une colonne Le Bel à 15 boules. S'il y avait eu de l'acétone ou tout autre produit plus volatil que l'aldéhyde lévulique, on l'aurait retrouvé dans les premières gouttes condensées. Or, le thermomètre est monté immédiatement au-dessus de 100°, et les premières portions recueillies ont été reconnues comme une solution pure d'aldéhyde lévulique. Cette expérience a démontré que l'ozonide ne fournit pas d'autres produits de décomposition que ceux déjà décrits.

Dosage des produits de dédoublement de l'ozonide. — On traite 5 grammes d'ozonide par la vapeur d'eau. Le distillat traité par l'acétate de phénylhydrazine a donné près de 4 grammes de pyridazine = 2,3 d'aldéhyde lévulique.

Le résidu de la distillation est concentré dans le vide et distillé. On obtient 1 gramme d'acide lévulique et 0,7 gr. de résidu où l'on a reconnu, à côté de produits de décomposition pyrogénés un peu de peroxyde d'aldéhyde lévulique. D'autre part on a séparé environ 0,5 gr. d'ozonide non transformé. Voici les chiffres fournis par deux expériences parallèles sur 5 grammes d'ozonide.

	I	II
Aldéhyde	2,3 grammes	2,0 grammes
Acide lévulique	1,0 »	1,5 »
Peroxyde et goudrons	0,7 »	0,2 »
Ozonide non transformé	0,5 »	0,5 »
Somme.	4,5 »	4,2 »

Théoriquement 5 grammes d'ozonide doivent fournir 4,3 gr. d'aldéhyde, et 0,7 d'eau oxygénée — ou 5 grammes d'acide lévulique.

Comme le dosage de l'aldéhyde par la phénylhydrazine entraîne une perte de 10 à 20 °/₀, on peut considérer mes résultats comme bien satisfaisants.

Cette méthode permettra de comparer entre elles les différentes sortes de caoutchouc. Je l'ai déjà appliquée à la gutta-percha. D'autre part, mes résultats fournissent aussi des indications sur les voies à suivre pour des esssais de synthèse auxquels je suis actuellement occupé.

J'adresse mes remerciements bien cordiaux au Dr Richard Weil qui m'a aidé dans ces travaux avec beaucoup de patience et d'ingéniosité.

Pour compléter la revue des récentes publications sur le caoutchouc et la gutta-percha, il nous reste à signaler un travail de K. Dieterich, sur l'analyse des caoutchoucs bruts (1).

L'auteur a comparé la méthode de Harriès, à l'acide nitreux (nitrositméthode) et au procédé au dioxyde d'azote de Weber (nitrométhode). Comme l'avait déjà signalé Fendler (2), il reconnaît que le procédé de Weber donne des résultats plus élevés que le procédé Harriès et dans quelques cas notablement plus forts et apparemment inexacts. Ainsi pour le para lavé, le nitroprocédé conduit jusqu'à 105-106 °/₀ de caoutchouc pur.

Diéterich conclut de ses études que le procédé au nitrosite mérite créance, qu'il donne directement le pourcentage au caoutchouc pur, réel d'un échantillon de caoutchouc brut ou déchiqueté, et rend inutile tout autre dosage de résines ou autres impuretés. « La teneur en caoutchouc pur ainsi trouvée peut être prise comme mesure de la valeur technique et commerciale du caoutchouc essayé. »

Cette conclusion est en contradiction avec celles de tous les auteurs qui se sont occupés de la question. Comme l'a montré Fendler (3), la méthode au nitrosite conduit fréquemment à des résultats absurdes, en parfait désaccord avec les méthodes connues. Les auteurs même de ces procédés analytiques, Harriès et C. O. Weber, ont fait leurs réserves sur leur portée.

D'ailleurs, si l'on parcourt les chiffres trouvés par Diéterich pour 47 sortes diverses de caoutchouc, on voit au premier coup d'œil que sa manière de voir est controuvée par ses propres résultats. C'est ainsi qu'il obtient :

Avec du para de Bolivie	90,45 °/₀	de caoutchouc pur
Avec du para de Matto-Grosso.	90,22 »	»
Avec du Congo	90,32 »	»
Avec de l'Accra	90,88 »	»

Aucun industriel ou négociant n'admettra cependant que ces sortes puissent être identiques en qualité et en valeur technique

Nous croyons inutile d'insister sur ce travail que nous n'avons signalé que pour être complet.

(1) *Chem. Zeitg.*, **1904**, p. 975. — (2) *Monit. scient.*, **1904**, p. 834. — (3) *Monit. scient.*, *loc. cit.*

VARIA

La catalyse et ses applications techniques.

Par M. M. F. Hassler.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, **1904**, p. 1540.)

C'est Berzélius qui a créé l'idée de catalyse. Au début du siècle précédent, on avait découvert plusieurs réactions qui ont ceci de commun entre elles, c'est qu'elles ne se produisent qu'en présence d'un corps qui lui-même ne se modifie pas. Ce sont : la transformation de l'amidon en dextrine et sucre par ébullition avec les acides dilués, découverte par Kirchoff, en 1811, la décomposition de l'eau oxygénée par le platine et d'autres corps, découverte par Thénard, en 1818, la combustion facile des gaz en présence du platine, découverte par Davy, la formation de l'éther à partir de l'alcool et de l'acide sulfurique étudiée de plus près par Mitscherlich, en 1835. Berzélius désigna toutes ces réactions sous le nom de catalytiques. Il dit (1836) : « La force catalytique paraît, à proprement parler, consister en ce fait que, par leur seule présence et non par leurs affinités, des corps sont susceptibles d'éveiller des affinités latentes à la température considérée, de façon que, dans un composé donné, les éléments s'allient dans d'autres proportions pour amener une saturation électrochimique plus complète. » Berzélius a expressément indiqué qu'on n'explique rien ainsi, qu'on ne fait que comprendre sous une même dénomination des phénomènes connexes, et il a insisté sur le danger qu'il y a à vouloir expliquer des faits avant de les connaître à fond. On lui a fait cependant le reproche que le terme catalyse n'expliquait rien et on a cherché à expliquer mécaniquement ces réactions, des façons les plus diverses, par des vibrations atomiques, etc. Toutes ces élucubrations n'ont conduit à rien, et c'était naturel étant donné les connaissances qu'on avait à cette époque sur les lois de la marche des réactions. Le seul résultat fut que tout ce qui touche à la catalyse tomba dans le discrédit, de sorte qu'elle fut presque complètement négligée jusqu'à ces dernières années.

Dans l'étude des réactions chimiques, on s'est d'abord limité presqu'exclusivement à en établir les produits. On ne se préoccupait pas de la marche de la réaction avec le temps ni des conditions qui déterminent cette marche. Ce ne fût que depuis 1850 que l'on commença à mesurer la vitesse des transformations et qu'on chercha à établir les facteurs dont elle dépend. Ce ne sont que les travaux de *Guldberg et Waage*, de *Van t'Hoff* et d'Ostwald qui nous ont apporté des notions claires sur ce sujet.

Il devenait dès lors possible de définir clairement le terme « catalyse ». C'est ce que fit Ostwald, en 1894 : « Il y a catalyse lorsqu'un corps étranger, par sa présence, favorise une réaction qui se produit lentement. » Naturellement, de même que c'est le cas pour Berzélius, c'est là une définition et non une explication. Cette définition se distingue de celle de Berzélius en ce qu'elle permet de soumettre les phénomènes catalytiques à des recherches expérimentales quantitatives. Une seconde différence, c'est qu'Ostwald admet que l'agent catalysant favorise seulement la réaction, au lieu que, d'après Berzélius, elle la rendait possible.

Une transformation chimique est possible lorsque l'énergie libre des composés formés est plus faible que celle des composants. Les leçons de l'énergétique nous montrent que, dans ce cas, non seulement la réaction peut, mais qu'elle doit s'effectuer. C'est-à-dire que toute réaction possible s'effectue aussi en réalité. C'est seulement sur le temps nécessaire à cette réaction que l'énergétique ne nous donne aucun renseignement. C'est seulement par l'expérience qu'on peut déterminer si une fraction donnée des composants se transforme en un an ou en une minute. L'énergétique nous montre seulement que la vitesse d'une réaction possible ne peut pas être tout à fait nulle.

L'agent catalytique n'agit que pour modifier cette vitesse. Toutes les autres lois de la vitesse de réaction restent les mêmes, ce n'est que la constante du temps qui est changée.

L'étude plus exacte des vitesses de réaction a montré que la catalyse n'est nullement un cas particulier comme on le pensait. Au contraire, il existe une grande quantité de processus chimiques susceptibles d'être favorisés par une influence catalytique.

L'influence catalytique de l'eau est, en particulier, remarquable. Baker et Dixon ont trouvé que beaucoup de réactions ne se produisent pas si les corps mis en présence sont absolument secs. C'est ainsi que le gaz tonnant sec n'explose pas sous l'action de l'étincelle électrique. On peut distiller du phosphore sans l'enflammer dans de l'oxygène sec. Le potassium enflammé s'éteint quand on l'introduit dans une atmosphère d'oxygène sec. Le chlorure d'ammonium, absolument sec, se distille sans se dissocier. Dans tous ces cas, la réaction se produit immédiatement en présence d'une trace d'eau.

Beaucoup de réactions ne s'effectuent pas d'une façon complète, mais tendent à un équilibre entre les produits initiaux et finaux. L'action d'un agent catalytique est d'augmenter la vitesse avec laquelle cet équilibre est atteint, mais non pas de modifier cet équilibre lui-même. Si dans une réaction l'on obtient la transformation, sans agent catalytique, des 50 °/₀ de composé initial, on obtiendra, avec catalyseur, aussi ces 50 °/₀, mais dans un laps de temps plus court.

On peut concevoir l'équilibre comme un état dans lequel la rétrogression de la réaction est égale à sa

progression. Si donc un agent catalytique favorise une réaction dans un sens, il doit aussi la favoriser dans le sens contraire, sans quoi l'équilibre serait modifié. Le même agent qui favorise la formation d'un composé favorise aussi sa décomposition. Le sens de la réaction dépend des proportions pondérales des corps en présence. Un exemple de ce fait est la formation d'éther acétique à partir de l'acide acétique et de l'alcool. La réaction n'est pas totale, elle aboutit à un équilibre entre l'alcool et l'acide d'une part et l'eau et l'éther d'autre part. Les acides minéraux favorisent la réaction sans modifier l'équilibre. On arrive au même équilibre en partant de l'éther acétique. La saponification de l'éther est favorisée aussi par les acides minéraux sans que l'équilibre soit changé.

Ce qui est caractéristique pour les réactions catalytiques, c'est que la constance du rapport pondéral de l'agent et des corps en présence n'est pas nécessaire. Le plus souvent la quantité de l'agent catalytique est très faible.

L'action accélératrice augmente quand on augmente la teneur en agent catalytiquè et plus rapidement, en général, que cette teneur. Les relations exactes sont encore mal connues. Si l'on fait agir simultanément plusieurs agents catalytiques dans une réaction, l'effet obtenu est, le plus souvent, supérieur à la somme des effets exercés isolément par chacun d'eux.

Parmi les agents catalytiques, on peut distinguer ceux qui agissent dans plusieurs réactions différentes et ceux qui n'agissent que dans une seule réaction.

A la première catégorie appartient le platine : il favorise les oxydations, décompose l'eau oxygénée et favorise beaucoup d'autres réactions ; les ions hydrogènes, dont l'action est multiple, font aussi partie de cette classe. Par contre, les ferments ont, en général, un mode d'action bien déterminé.

Depuis longtemps on sait (Schönbein en avait déjà fait la remarque) que certaines substances font perdre leur efficacité aux agents catalytiques. Ce fait a été surtout observé souvent pour le platine et pour les ferments. S'il peut se produire une combinaison chimique conduisant à une combinaison non active, le phénomène n'a rien d'étonnant. Mais souvent l'on n'est pas autorisé à admettre cette hypothèse.

On a étudié récemment — notamment Bredig — la catalyse de l'eau oxygénée par le platine. Les recherches quantitatives de ce genre sont très difficiles en raison du fait que l'on ne peut doser exactement l'agent catalytique solide. L'efficacité du produit dépend en premier lieu de son degré de division et de sa surface. Il n'est donc pas possible de préparer un agent catalytique solide, tel que des poids égaux de ce produit aient la même action. Des mesures quantitatives n'ont été rendues possibles que grâce à la préparation par Bredig, des métaux colloïdaux. On les obtient en faisant jaillir un arc électrique sous l'eau, entre des électrodes constituées par le métal considéré. Une partie du métal se pulvérise et reste dans le liquide à l'état colloïdal. Les solutions obtenues sont fortement colorées et assez stables si on les préserve de toute impureté, mais le métal se précipite rapidement par addition d'un électrolyte de quelle nature que ce soit, sel, base ou acide. Ces solutions colloïdales ne sont pas, à proprement parler des solutions, mais il faut plutôt supposer que le métal est en suspension très homogène dans le liquide. Elles comportent donc deux phases, l'une solide (métal), l'autre liquide (eau) dont la surface de contact est infiniment grande. Bredig a étudié l'action catalysante des solutions de platine colloïdal sur l'eau oxygénée, elle est excessivement intense.

A la dilution de 1 gramme de platine dans 70 millions de litres d'eau on constate que la décomposition est encore accélérée. Mais on constate aussi que diverses substances affaiblissent ou annulent complètement l'effet de ces solutions, telles sont : l'iodure de cyanogène, l'acide cyanhydrique, l'acide sulfurique, l'iode, le chlorure mercurique, l'oxyde de carbone, l'hydrogène arsénié, le sulfure de carbone, les mêmes substances paralysent aussi la catalyse de l'eau par les ferments. Par l'action de l'acide cyanhydrique, de l'oxyde de carbone, du phosphore, de l'hydrogène phosphoré, la catalyse peut se rétablir, ce qui s'explique facilement par l'oxydabilité de ces corps. Il suffit souvent de quantités infinitésimales de ces produits pour rendre l'agent catalytique inactif.

1 gramme d'acide cyanhydrique suffit à rendre inertes 100 grammes de platine. Cet « empoisonnement des agents catalytiques présente une très grande importance technique.

On observe souvent que les masses de contact deviennent peu à peu complètement inactives, ce fait est dû à un empoisonnement de ce genre.

Un cas particulier des réactions catalytiques est celui où l'un des produits formés agit catalytiquement. On connaît plusieurs décompositions qui commencent très lentement puis deviennent de plus en plus rapides pour finir parfois par être explosives. Dans tous ces cas, le produit de la décomposition la favorise catalytiquement. La substance pure se transforme très lentement, mais dès que le produit se forme il agit, et toujours plus activement au fur et à mesure que sa proportion augmente.

L'acide nitreux agit de cette façon dans certains cas ; tel est celui du coton-poudre.

La nitrocellulose pure se conserve très longtemps intacte, mais une fois qu'il s'est formé de l'acide nitreux, la décomposition progresse de plus en plus rapidement jusqu'à l'explosion.

L'action catalysante sur une réaction peut conduire aussi à un ralentissement, le cas est intéressant, c'est celui de l'influence de l'essence de térébenthine et d'autres produits sur l'oxydation du phosphore ; de nombreux produits organiques sur l'oxydation de l'huile de lin, de l'acide cyanhydrique sur l'oxydation de la benzaldéhyde. Le sujet n'a pas été étudié, pour ainsi dire, jusqu'ici. Peut-être peut-il s'expliquer si l'on admet que la réaction est favorisée par un agent catalytique, encore inconnu, qui est empoisonné par ces catalyseurs négatifs. C'est ce qui arrive dans un cas exactement connu : la glycérine, la mannite, l'alcool empêchent presqu'entièrement l'autoxydation de l'acide sulfureux aqueux.

Or, on sait que le cuivre agit catalytiquement sur cette réaction pour la favoriser ; que, par exemple, des traces indéterminables de cuivre suffisent à la provoquer. La mannite et les corps analogues forment, avec le cuivre, des sels complexes et lui enlèvent ainsi son activité.

On peut se demander pourtant s'il faut expliquer ainsi tous les cas de catalyse négative.

On a souvent voulu attribuer aux ferments une action spéciale et établir, entre eux et les autres agents catalytiques, une différence de principe.

On a notamment prétendu que les ferments ne pouvaient provoquer que des décompositions. Bien que l'étude de ces phénomènes ne soit pas encore très avancée, en raison des difficultés dues à la mobilité des ferments, on peut cependant affirmer qu'aucune base essentielle ne permet de supposer une différence fondamentale entre les ferments et les agents catalytiques. Il est inexact de dire que les ferments ne provoquent que des décompositions : Comme nous l'avons dit, lorsqu'une réaction tend à un équilibre, il faut qu'un même agent catalytique favorise également la réaction dans les deux sens suivant les rapports pondéraux des composés initiaux et finaux. On a pu prouver cette règle aussi pour les ferments. Hill a montré que le même ferment qui produit le glucose à partir du maltose, régénère du maltose quand il agit sur une solution concentrée de glucose. La lipase est susceptible de dédoubler les éthers en alcool et acide et, inversement de les reconstituer.

Nous sommes encore loin de l'explication de la catalyse. J'ai déjà cité les hypothèses basées sur les vibrations atomiques. Pour la curiosité du fait, je citerai aussi cette idée d'après laquelle les molécules, en frappant les angles de l'agent catalytique, se décomposent en atomes, ce qui doit expliquer la combustion des gaz par le platine.

La théorie la plus fertile est certainement celle qui consiste à envisager des réactions intermédiaires avec l'agent catalytique. La vitesse d'une réaction dépend de la quantité d'énergie libérée par la réaction. Il est indifférent sur ce point que la transformation de A en C s'effectue directement ou en passant par l'état B. Si la vitesse ne dépendait que de l'énergie libérée, la réaction ne pourrait être favorisée par une réaction intermédiaire. Car, le trajet étant plus long, l'impulsion resterait la même.

Mais, en fait, la vitesse dépend encore de facteurs qui nous sont totalement inconnus. Il est donc très possible qu'une réaction s'effectue plus vite lorsqu'on passe par un état intermédiaire que lorsqu'elle est directe. Mais pour expliquer ainsi une catalyse déterminée, il n'est pas suffisant de déterminer la réaction intermédiaire où l'agent catalytique joue un rôle. Il faut encore prouver que la vitesse de chacune des réactions A $\longrightarrow$ B et B $\longrightarrow$ C est supérieure à la vitesse de la réaction directe A $\longrightarrow$ C. Dans l'oxydation catalytique de SO^2 par AzO^2, il faudrait donc prouver que l'oxydation de SO^2 par AzO^2 et l'oxydation de AzO par l'oxygène de l'air s'effectuent toutes deux plus vite que l'oxydation directe de SO^2 par l'oxygène de l'air.

Certes on expliquera ainsi beaucoup de catalyses, peut-être toutes celles qui s'effectuent en milieu homogène, c'est-à-dire celles ou les corps réagissants et l'agent catalytique sont tous gazeux ou dissous dans un même dissolvant.

Mais il paraît en être souvent autrement en milieu hétérogène. A ce groupe appartiennent les catalyses par ferments. Les ferments forment des solutions colloïdales que l'on doit concevoir comme une suspension de particules solides dans un milieu liquide. Pour les catalyses en systèmes hétérogènes on a supposé divers modes d'explication. On peut admettre que les corps en réaction sont plus solubles dans l'agent catalytique que dans l'autre phase (dissolvant ou espace gazeux).

La réaction s'effectuerait ainsi plus rapidement en raison du fait que la concentration est plus élevée. Les corps formés se diffusent, et de nouvelles quantités des composés initiaux sont reprises et transformées.

C'est dans ce sens qu'on s'est servi de la faculté que possède le platine de dissoudre l'hydrogène.

On peut aussi admettre que l'agent catalytique résout en ions le composé qu'il dissout. On le sait, les réactions entre ions sont très rapides ; la formation d'ions accélérerait la réaction.

Enfin, on peut supposer la formation d'une double couche électrique entre les deux phases. Cette double couche serait le siège de la réaction rapide.

Il est vraisemblable que tous ces phénomènes peuvent se produire, mais il faut laisser à l'avenir le soin de décider lequel joue un rôle prépondérant dans tel ou tel cas.

L'explication des catalyses négatives est particulièrement difficile. Jusqu'ici on ne voit guère de possibilité d'explication, si ce n'est, dans des cas spéciaux, l'empoisonnement de l'agent catalytique positif.

La catalyse a trouvé nombre d'applications industrielles. Cette influence est superflue dans toutes les réactions entre ions. et, en général, dans toutes les réactions qui s'effectuent au-dessus de 1000° parce qu'alors leur vitesse est suffisamment grande.

La catalyse des phénomènes d'oxydation et de réduction est particulièrement importante. Parmi les premiers, nous citerons l'oxydation de l'anhydride sulfureux SO^2 en anhydride sulfurique SO^3, par l'action du peroxyde d'azote AzO^2 dans le vieux procédé des chambres de plomb, et par le contact de sesquioxyde de fer, de platine, etc., agissant comme transporteurs d'oxygène. On a proposé aussi d'utiliser les combinaisons du vanadium, du cérium et du didyme. C'est dans ce procédé qu'on a constaté avec le plus d'inconvénients l'inactivité progressive de la substance de contact. La cause principale en est les poussières renfermées dans les gaz, et surtout l'arsenic qui empoisonne le platine. On n'a pu augmenter la durée de l'action de l'agent catalytique qu'en purifiant les gaz.

Le platine agit aussi comme transporteur d'oxygène dans la transformation de l'ammoniaque en acide azotique qu'on cherche actuellement à rendre industrielle. Il agit de même dans la transformation de l'alcool en acide acétique.

Le cuivre facilite la formation du formaldéhyde à partir de l'alcool méthylique. Le sulfate de cuivre est employé, dans le procédé Deacon, pour l'oxydation de l'acide chlorhydrique en chlore et en eau. Les composés du plomb et du manganèse favorisent l'oxydation de l'huile de lin. Le carbone agit comme transporteur d'oxygène dans la purification de l'alcool et de l'eau.

Le mercure favorise l'oxydation de la napthtaline en acide phtalique : il agit de même dans le procédé de Kjeldahl. Il permet la sulfonation à basse température de l'anthraquinone en acide α-anthraquinone-sulfonique. Les chlorures de zinc et de fer sont employés pour la fabrication de la fuchsine à

partir du nitrobenzène, de l'aniline et des toluïdines ; les sels de vanadium et de cuivre pour la préparation du noir d'aniline.

On sait qu'on réduit le nitrobenzène avec le fer et l'acide chlorhydrique en employant beaucoup moins de ce dernier corps qu'il ne serait théoriquement nécessaire. C'est qu'il y a action catalytique du chlorure ferreux.

Dans les réductions électrolytiques, la substance de la cathode a une grande influence ; on peut souvent l'expliquer par le potentiel auquel se produit l'hydrogène, mais souvent aussi il y a action catalytique du métal. On réduit le nitrobenzène en aniline avec une cathode de cuivre ou d'étain, les autres métaux donnent des composés azoïques et azoxiques. La réduction de la pyridine en pipéridine, celle de la caféine s'effectue avec une cathode en plomb. Une impureté de la surface métallique, une trace de platine, par exemple, empêche complètement la réaction. Dans la réduction de l'acide azotique en hydroxylamine la nature de la cathode est aussi très importante. Avec une cathode de nickel on réduit l'acide oléique en acide stéarique.

Dans les dissociations hydrolytiques, les ions $\overset{-}{OH}$ et $\overset{+}{H}$ agissent comme agents catalytiques. L'action catalytique des acides est presque toujours due à la teneur en ions $\overset{+}{H}$. Ce phénomène trouve son application dans la fabrication du sucre et de la dextrine à partir de l'amidon, du sucre interverti et dans la saponification des graisses.

Les ions $\overset{-}{OH}$ favorisent la transformation de l'albumine en albumoses. Les ions $\overset{+}{H}$, la pepsine et la trypsine agissent de même.

Parmi les réactions dues aux ferments, la fabrication de l'alcool est certes la plus ancienne application industrielle de la catalyse. Les travaux de Büchner ont montré que la fermentation n'est pas liée à l'activité vitale des cellules. Les fermentations lactique et butyrique sont aussi très importantes.

Ces dernières années on a cherché à saponifier les graisses au moyen de ferments appropriés. Ce procédé aurait sur l'autoclave l'avantage de produire des acides gras incolores.

Le platine provoque la formation de $HCOOAzH^4$ à partir de l'ammoniaque AzH^3 et de l'oxyde de carbone CO, et, à plus haute température, celle de l'acide cyanhydrique HCAz.

Pour les chlorurations on se sert de l'iode, des chlorures d'antimoine, de molybdène, de fer.

Le camphre favorise la combinaison du chlore et de l'anhydride sulfureux en chlorure de sulfuryle. Pour les condensations on utilise l'acide sulfurique, les chlorures de zinc et d'aluminium, etc. Mais dans ce cas il n'est pas bien établi que ce soit une catalyse.

Le cuivre et ses combinaisons agissent catalytiquement pour l'élimination du groupe diazo dans la réaction de Sandmayer. Le chlorure cuivreux permet la formation des aldéhydes à partir de CO et des hydrocarbures aromatiques dans la réaction de Gattermann. Le charbon favorise la combinaison de l'oxyde de carbone et du chlore.

Diverses décompositions catalytiques sont fâcheuses, telles celle de l'eau oxygénée et celle du coton-poudre.

Pour terminer, je citerai des cas où la catalyse est particulièrement avantageuse.

C'est d'abord dans les réactions où entrent des produits très sensibles à la chaleur ou aux agents énergiques. De même que dans les cellules vivantes des réactions très complexes s'effectuent, grâce aux ferments, à la température ordinaire, de même on arrivera peu à peu, industriellement, à effectuer catalytiquement des réactions analogues.

Il est d'autres cas où plusieurs réactions sont concommitantes, on peut alors favoriser catalytiquement l'une d'elles pour améliorer le rendement ; c'est aussi le fait des réactions donnant naissance à plusieurs isomères.

Enfin on pourra peut-être utiliser la catalyse négative pour augmenter la stabilité de certains corps ou pour restreindre des réactions nuisibles.

Sur l'acide ou oxyde graphitique

Par **M. Frédéric S. Hyde**

(*Journal of. Society of chemical Industry*, **1904**, p. 300.)

La préparation de la substance jaune, insoluble, appelée *acide graphitique*, qui a été décrite par Brodie, Standenmaier et autres et à laquelle on a attribué la formule $C^{11}H^4O^5$ (Mendeleef : *Principes de chimie*) est peut-être un des meilleurs exemples de la formation d'un composé organique en partant du carbone élémentaire. L'acide graphitique est pour ainsi dire un lien entre le monde des composés organiques et celui des composés inorganiques. De plus, il n'est pas seulement intéressant parce qu'il est un dérivé caractéristique du graphite qui permet de distinguer celui-ci des autres formes du carbone, mais encore par son extrême instabilité. En effet, l'acide graphitique, soumis à une température inférieure, mais voisine du rouge, déflagre en laissant un résidu noir, léger et ressemblant à de la suie : c'est l'acide pyrographitique $C^{22}H^2O^4$ (*Manuel de chimie de Tidy*).

Bien que les dénominations « acide » ou « oxyde » soient ici assez impropres, on a cependant donné le nom d'*oxyde graphitique* à la substance vert d'herbe qui prend naissance comme produit intermédiaire pendant la transformation du graphite en acide graphitique jaune. Il marque une phase bien déterminée dans le phénomène. Sa couleur est caractéristique de la présence du graphite. Cet oxyde vert a, comme l'acide graphitique, la propriété de déflagrer quand il est sec.

La méthode de préparation qu'indique Standenmaier repose évidemment sur l'emploi du graphite « exfolié » (graphite de Brodie = aufgeblähten Graphit = puffed up graphite) sans cela l'opération demanderait des journées entières, sinon des semaines. Suivant Standenmaier, l'acide graphitique peut être préparé en assez grande quantité et en peu de temps, — 24 à 48 heures (1) sans que l'on ait à craindre d'explosions du fait des gaz chloreux, en mélangeant, à la température ordinaire, dans une capsule large et peu profonde 1 litre d'acide sulfurique concentré et un 1/2 litre d'acide nitrique de densité 1,40. On délaye ensuite dans ce mélange 25 grammes de graphite « exfolié », puis on ajoute par petites portions et en espaçant les doses 450 grammes de chlorate de potasse sec, en tout. Quand une petite portion du mélange traité par le permanganate et un acide, fournit une coloration d'un jaune vif, le tout est versé dans un excès d'eau ; on laisse déposer et on décante. Le résidu vert est lavé complètement, puis on le chauffe avec une solution de 7 grammes de permanganate de potasse dans 120 centimètres cubes d'eau. Après refroidissement on ajoute 90 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (1 : 5). Dès lors, le résidu qui a perdu sa couleur verte est placé dans une capsule de porcelaine au bain-marie et on l'y laisse jusqu'à ce que la couleur rouge du permanganate ait disparu. Enfin, de temps à autre, on ajoute de l'eau oxygénée en remuant le tout, puis on laisse déposer. L'acide graphitique est alors lavé avec de l'acide nitrique dilué de densité 1,28, avec de l'alcool, de l'éther et finalement séché.

Quand il s'agit de préparer de petites quantités seulement d'acide graphitique, on recommande de brasser intimement, à la température de 20°C., 30 grammes de chlorate de potasse pulvérisé dans un mélange de 40 centimètres cubes d'acide sulfurique et 20 centimètres cubes d'acide nitrique. Quand le chlorate est presque entièrement dissous, on introduit 1 gramme de graphite tout en agitant continuellement avec une baguette de verre pour favoriser la réaction. Il paraît qu'au bout de 5 minutes le mélange devient bleuâtre, puis verdâtre et qu'en une heure, le graphite est suffisamment attaqué pour donner l'acide jaune immédiatement par traitement avec le permanganate.

En essayant cette dernière méthode l'auteur n'a pas pu réussir à transformer directement du graphite de Ceylan pulvérisé, pur à 90 % et passant au tamis de 200 mailles au pouce carré, en acide graphitique. Pour obtenir de bons résultats, il faut soumettre le graphite à l'exfoliation suivant le procédé de Brodie, et même le graphite exfolié demande-t-il encore 10 à 12 heures pour devenir vert-noirâtre. Ce n'est qu'en renouvelant le mélange chloraté et au bout de deux jours, qu'il fut possible d'obtenir l'acide jaune par le permanganate acidifié.

On recommande de ne pas oxyder plus de 20 à 25 grammes de graphite à la fois dans la même capsule dès que la température atteint plus de 20°C., particulièrement en été. C'est une précaution qui a son utilité pour éviter des explosions qui peuvent se produire du fait des gaz chloreux, si la température s'élève anormalement en un point du mélange oxydant.

Quand on a besoin d'oxyder rapidement le graphite, Standenmaier conseille le traitement préalable suivant : on brasse 50 grammes de graphite de Ceylan dans un mélange de 300 centimètres cubes d'acide sulfurique ordinaire concentré avec 100 centimètres cubes d'acide nitrique de D : 1,40. On introduit ensuite peu à peu et en agitant 50 grammes de chlorate de potasse et on laisse digérer plusieurs heures à la température ordinaire. Après avoir lavé complètement le graphite avec de l'eau, on le place dans une capsule métallique un peu large, et on la chauffe jusqu'au rouge naissant : le graphite s'exfolie. Quand le graphite ainsi exfolié est froid, on le met en suspension dans l'eau ; les parties qui surnagent sont recueillies pour être soumises à une nouvelle oxydation qui les transformera, cette fois, en acide graphitique. L'auteur a trouvé ce procédé tout à fait satisfaisant et bien préférable à la dangereuse méthode de Brodie dans laquelle l'acide sulfurique et le chlorate de potasse sont employés seuls.

La manière de faire de Standenmaier est intéressante en ceci, qu'il termine l'oxydation à l'aide de permanganate en solution acide et d'eau oxygénée. Cependant on peut lui objecter qu'elle est longue et assez incertaine ; également qu'elle nécessite une quantité considérable de chlorate de potasse ; soit environ 1 800 grammes pour 100 de graphite à oxyder. De plus, le dégagement abondant de gaz chloreux qui se produit est excessivement désagréable et, malgré les précautions qu'on peut prendre pour assurer une bonne ventilation, ces gaz, répandus même en petite quantité dans l'atmosphère, occasionnent des troubles respiratoires et autres.

Brodie qui est le premier à avoir reconnu qu'on pouvait oxyder le graphite à l'état d'acide graphitique se servait de mélanges d'acide nitrique concentré et de chlorate de potasse, à basse température. (2) Ceci est sans doute vrai avec certains graphites amorphes ; mais, en général, on ne peut obtenir d'oxydation avec l'acide nitrique fumant que l'on trouve dans le commerce : il n'est pas assez concentré.

Une des méthodes les plus simples et les plus satisfaisantes est celle qui est décrite par Fitzgerald (*Journ. of soc. Chem. Ind.*, **1901**, p. 443-445) ; elle est une combinaison des traitements précédents.

Mais, au lieu de chauffer sur un bain-marie ordinaire comme le fait Fitzgerald, l'auteur préfère employer un gobelet mince en verre contenant de l'eau à la température de 60°C., dans lequel on introduit,

(1) *Chem. Centralblatt*, **1896**, LXIX, 258 et *Ber. Ber.*, XXXI, **1481-1487**.

(2) *Chem. Cent.*, **1896**, LXVIII, 466 que le graphite est transformé en acide graphite dans un mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique fumant.

en l'inclinant, le tube à essais où se passe la réaction. La température de 60°C. est maintenue par chauffage au-dessus d'un radiateur de chaleur ou simplement d'un bain d'air. Au-dessus de 70°C. il peut se produire des explosions variant en intensité depuis le bruit d'un petit crépitement, à celui d'un fort pétard ; aussi est-il prudent de ne pas s'approcher trop près. Il est inutile d'employer un excès de chlorate de potasse. L'acide nitrique dont il faut se servir s'obtient en distillant un mélange à parties égales d'acide sulfurique et nitrique chimiquement purs ; — on recueille seulement le premier tiers de ce qui passe à la distillation.

L'oxyde vert une fois obtenu, on le lave avec de l'eau et on le traite au bain-marie avec 150 centimètres cubes de permanganate N/50 additionné d'acide sulfurique dilué. La matière doit prendre alors une couleur jaune et le permanganate se décolorer en partie. A ce moment on ajoute de l'eau oxygénée qui détruit l'excès de permanganate et rend le liquide limpide. On peut laver l'acide graphitique par décantation, d'abord avec de l'acide nitrique dilué, puis de l'alcool et enfin de l'éther ; mais, en général, il suffit de deux ou trois lavages sur filtre, avec de l'alcool absolu, après quoi le produit est séché à la température ordinaire.

C'est le graphite de Ceylan, à 90 °/₀ de pureté qui semble donner les meilleurs rendements. L'oxyde vert se forme plus facilement avec cette variété de carbone qu'avec le graphite artificiel. Par contre, il ne se produit ni avec le coke ordinaire, ni avec le charbon de bois ou le noir de fumée. En général, le carbone ordinaire ou les matières carbonées ne font que se dissoudre, en colorant en noir le mélange oxydant ; on peut ainsi séparer le graphite des autres variétés de carbone. La poussière de charbon de bois peut se dissoudre presque complètement en 24 heures en donnant un liquide coloré en brun-café et un résidu blanchâtre qui se dissout également en diluant d'eau le mélange, lequel prend alors une coloration jaune brunâtre. Le charbon de cornue est plus ou moins inerte vis-à-vis du mélange oxydant. Cependant la solution peut prendre une teinte verte indéniable, comme si le charbon de cornue était partiellement « graphitisé » et s'il suffisait d'un courant électrique un peu intense pour terminer sa transformation en véritable graphite.

Il existe certaines variétés amorphes de graphite qui donnent nettement la réaction de l'oxyde vert, tandis que d'autres comme ceux de Bohême ou du Mexique, ne la donnent que vaguement. La variété américaine de graphite en paillettes s'oxyde plus difficilement que le graphite de Ceylan et donne un oxyde de couleur verte, mais plus foncée. L'auteur a parfois obtenu avec celle-ci de l'acide graphitique sous forme de poudre brune déflagrant plus facilement que la variété jaune ordinaire. Très souvent l'acide graphitique jaune semble retenir la forme, en paillettes, du graphite qui lui a donné naissance.

Le fait que l'oxyde vert se produit plus facilement en partant du graphite naturel que du graphite artificiel ne donne pas un critérium quant aux propriétés réfractaires de ce dernier produit. En effet, de bon graphite de Ceylan, pulvérisé résiste beaucoup plus longtemps à l'oxydation que du graphite artificiel de même teneur en carbone et pulvérisé au même degré de finesse, s'ils sont exposés tous deux au feu dans les mêmes conditions. Il est probable que plus la graphitisation est parfaite plus l'oxyde vert se forme facilement. Cependant une texture cristalline serrée du graphite peut retarder son oxydation.

Que le graphite naturel provienne ou non de la décomposition des végétaux, qu'il représente le résidu de la polymérisation ignée de certains hydrocarbures gazeux ou encore le produit métamorphisé des restes carbonisés, de forêts préhistoriques incendiées, il est naturel qu'à des différences dans la structure physique de cette substance doivent correspondre des différences dans sa manière de se comporter vis-à-vis des agents oxydants. La plombagine de Ceylan qui se trouve en masses compactes et qui donne une cendre, plus ou moins gréseuse, ne peut-être mise sur le même rang que les variétés américaines en paillettes, pas plus d'ailleurs que les graphites amorphes souillés de matières argileuses.

L'emploi du mélange oxydant chloraté comme moyen de distinguer le graphite des autres variétés du carbone par la formation d'acide graphitique insoluble ou celle d'acides humiques solubles, a attiré l'attention des savants de temps à autre. Le mélange de Standenmaïer a déjà été recommandé par Fitzgerald quand on veut s'assurer si la matière des électrodes de carbone est composée entièrement de carbone amorphe ou si elle est mélangée de graphite (*Electro Chem. Ind.*, oct. **1902**, p. 68). Il ne faut pas oublier, toutefois, que le graphite peut exister à l'état amorphe et donner cependant de l'oxyde vert.

On peut obtenir une séparation approximative du graphite dans des mélanges de cette substance avec le charbon de bois ou du charbon de cornue, tendre. Mais pour les raisons que nous avons données plus haut, les résultats sont, au contraire, à peine satisfaisants quand on a affaire à des mélanges de graphite avec des charbons de cornue un peu durs.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 10 avril. — Remarque sur la reconnaissance de la couronne polaires en dehors des éclipses totales. Note de M. H. Deslandres.

Dans une note récente, M. Hansky a décrit des expériences fort intéressantes, faites l'année dernière, au Mont-Blanc pour photographier la couronne polaire. Cependant le résultat présenté prête à la critique d'autant plus, que le dispositif expérimental employé, n'est pas assurément le plus convenable pour le but à atteindre. Après avoir exposé un certain nombre de remarques, M. Deslandres arrive à cette conclusion que dans le problème de la photographie de la couronne polaire, l'un des grands obstacles est la lumière étrangère développée par la lumière du disque dans les appareils employés jusqu'ici. Il propose donc un dispositif très simple, facile à organiser partout, qui écarte complètement la lumière du disque et évite la plupart des difficultés indiquées. Il suffit d'avoir un petit cercle opaque, large par exemple de 30 millimètres et de le diriger vers le soleil, de manière que la perpendiculaire au milieu du cercle passe par le centre de l'astre ; en arrière à 3 millimètres sur cette perpendiculaire, on place un œilleton muni d'écrans colorés qui ne laissent passer que le rouge extrême et l'on regarde le cercle derrière l'œilleton. Le petit cercle, qui a le même angle apparent (30' d'arc) que le soleil, le masque entièrement et l'on n'aperçoit que les alentours du soleil en lumière rouge. Ce petit appareil peut donner la couronne plus sûrement que le grand sidérostat polaire du Mont-Blanc. On peut d'ailleurs substituer à l'œil l'appareil photographique.

— Conclusions à tirer de l'étude des enclaves homœogènes pour la connaissance d'une province pétrographique. Santorin. Note de M. A. Lacroix.

— Les plantes du plateau des Nilghirris. Note de M. Gaston Bonnier.

Il résulte de cette note que le plateau des Nilghirris (Inde méridionale) n'est pas à une assez grande altitude pour que les végétaux y acquièrent tous les caractères des plantes de la région alpine, mais ils ont cependant certains caractères alpins. D'autre part, le climat tempéré du plateau permet aux plantes cultivées dans nos contrées de s'y développer et de s'y reproduire en modifiant leur forme et leur structure de manière à s'adapter aux conditions météorologiques spéciales de cette région.

— Sur les Pénéides et les Sténopides recueillis par les expéditions françaises et monégasques dans l'Atlantique Oriental. Note de M. L. Bouvier.

— Le conflit de l'image primaire et de l'image accidentelle appliqué à la théorie de l'inévitable variabilité des impressions rétiniennes qui excitent les objets éclairés par des sources lumineuses de valeur constante. Note de M. A. Chauveau.

— Chaleur de formation de l'hydrure de sodium. Acidité de la molécule d'hydrogène. Note de M. de Forcrand.

La production de l'hydrure de sodium dégage 16,60 cal. ce qui exprime la valeur de l'acidité de la molécule d'hydrogène solide.

— Sur la réduction de l'oxyhémoglobine. Note de MM. Lépine et Boulud.

Le temps de réduction de l'oxyhémoglobine dans le sang artériel d'un chien normal est compris, généralement, entre 18 et 20 minutes. Ce temps subit des variations plus ou moins grandes suivant certains cas ; mais dans l'anémie, dans l'inhalation prolongé de chloroforme et d'éther, il augmente.

Dans l'infection microbienne du sang par divers microbes notamment par le staphylocoque très virulent, il n'y a pas de variations sensibles du temps de réduction. Dans le sang veineux normal, le temps de réduction est généralement moindre de 3 minutes, relativement que celui du sang artériel.

— Sur les *Rhabdocarpus*, les graines et l'évolution des Cordaïtées. Note de M. Grand-Eury.

Les Rhabdocarpus doivent être rangées parmi les cardaïtes. Du reste, en présence des variations des Cardaïtes on pourrait se représenter leur évolution, comme s'étant principalement opérée sous la poussée des forces internes par les organes de reproduction, pendant que, sous l'influence d'un climat invariable pesant sur un milieu marécageux, les feuilles et autres organes de végétation ont comparativement pu changer.

— Rapport au nom de la Commission chargée du contrôle scientifique des opérations géodésiques de l'Equateur. M. Poincaré rapporteur.

Les opérations géodésiques n'ont pu progresser comme on l'espérait en raison des difficultés rencontrées, et par suite de l'état sanitaire du personnel chargé de ces travaux.

Commissions de prix pour 1905.

Mathématiques : *Prix Francœur.* — MM. Jordan, Poincaré, Emile Picard, Appell, Painlevé, Humbert, Maurice Lévy, Darboux, Boussinesq.

Mécanique : *Prix Montyon, Fourneyron, Poncelet.* — MM. Maurice Lévy, Boussinesq, Deprez, Leauté, Sebert, Vieille, Haton de la Goupillière, Schlœsing, Poincaré.

Navigation : *Prix extraordinaire de la marine, Plumey.* — MM. Maurice Lévy, Bouquet de la Grye, Grandidier, Boussinesq, Deprez, Leauté, Bassot, Guyou, Sebert, Hatt, Bertin, Vieille.

Astronomie : *Prix Pierre Guzman, Lalande, Valz, G. de Pontécoulant, Damoiseau.* — MM. Janssen, Lœwy, Wolf, Radau, Deslandres, Bigourdan, Poincaré, Lippmann, Darboux.

Géographie : *Prix Gay, Tchahitchef.* — MM. Bouquet de la Guye, Grandidier, Bassot, Guyou, Hatt, Bertin, de Lapparent, Perrier, van Tieghem.

Physique : *Prix Hébert, Hugues, Gaston Planté, La Caze.* — MM. Mascart, Lippmann, Becquerel, Potier, Violle, Amagat, Berthelot, Poincaré, Maurice Lévy.

— Observations de la Comète Giacobini (1905 a) faites à l'Observatoire d'Alger, à l'équatorial coudé de 0,918 m. Note de MM. RAMBAUD ET SY.

— Observations actinométriques au sommet du Mont-Blanc en 1904. Note de M. HANSKY.

— Sur le genre des fonctions entières. Note de M. FABRY.

— Sur le problème de Monge. Note de M. P. ZERVOS.

— Sur l'équilibre d'élasticité des voûtes en arc de cercle. Note de M. BELZECKI.

— Sur la stabilité longitudinale des ballons dirigeables. Note de M. L. TORRES.

— Sur le diamagnétisme du bismuth. Note de M. A. LEDUC.

— Contribution à l'étude de l'ionisation de la flamme. Note de M. Pierre MASSOULIER.

— Sur la variation de la différence de potentiel au contact des dissolutions miscibles d'électrolytes. Note de M. M. CHANOZ.

— Sur le dichroïsme produit par le radium dans le quartz incolore et sur un phénomène thermo-électrique observé dans le quartz enfumé à stries. Note de M. N. EGOROFF.

— Dispositif auto-amortisseur applicable aux mouvements pendulaire et oscillatoire. Note de M. V. CRÉMIEU.

— Sur une photographie d'éclair montrant une incandescence de l'air. Note de M. Emile TOUCHET.

En résumé, on peut attribuer à l'incandescence du gaz de l'air, la lueur continue qui persiste quelques instants, après certains éclairs et, obtenue antérieurement sur diverses photographies prises par d'autres expérimentateurs.

— Sur l'éthérification de la glycérine. Note de M. Marcel GUÉDRAS.

Un mélange de caséine, de glycérine et d'acide acétique a donné à froid et rapidement de la monoacétine. Il semble que cette éthérification de la glycérine est due à la présence de la caséine qui agit comme catalytique.

— Liquéfaction de l'allène et de l'allylène. Note de MM. LESPIEAU et CHAVANNE.

L'allène $CH^2 = C = CH^2$ fond à 146° ; la tension de vapeur du solide obtenu est alors d'environ 10 millimètres, le même carbure bout à — 32° sous la pression d'un atmosphère. Le point critique de l'allène est + 120°,75. C'est du moins la température à laquelle disparait ou réapparaît l'image d'un bec de gaz produite par réflexion sur la surface du liquide contenu dans un tube scellé.

L'allylène $CH \equiv C - CH^3$ fond à — 110°, la tension du solide obtenu est encore voisine de 10 millimètres ; le point d'ébullition de ce carbure sous la pression atmosphérique est de — 23°,5. Son point critique déterminé comme précédemment est 129°,5.

— Sur l'hydrogénation du benzonitrile et du paratolunitrile. Note de M. A. FRÉBAULT.

Le benzonitrile peut être hydrogéné en présence du nickel, à la température de 250°. Il donne de la mono et de la dibenzylamine ainsi qu'un peu de tribenzylamine. Le paratolunitrile donne, dans les mêmes conditions les paraméthylbenzylamines primaire et secondaire, mais on n'a pas observé la formation de la base tertiaire.

— Diazominés secondaires. Note de M. Léo VIGNON et A. SIMONET.

Les diazoaminés secondaires s'obtiennent par copulation des dérivés diazoïques des amines primaires avec les amines secondaires grasses ou aromatiques. Parmi les dérivés de substitution de l'aniline, l'acide sulfanilique ne donne pas de dérivé diazoaminé secondaire, mais le dérivé azoïque.

Les dérivés diazoaminés secondaires sont peu stables, excepté ceux qui dérivent des amines secondaires grasses.

Les diazoaminés aromatiques secondaires se transforment par transposition moléculaire en azoïques, comme les diazoaminés primaires, et, dans les mêmes conditions, c'est-à-dire en présence d'un excès d'amine ; celle-ci peut-être primaire ou secondaire.

— Sur les hydrates d'acétol. Note de M. André KLING.

La détermination de la viscosité de solutions aqueuses d'acétol montre que cet alcool ferme avec l'eau un certain nombre d'hydrates, et que la courbe construite, en prenant pour ordonnées le temps d'écoulement et, pour abscisses, la teneur en centièmes d'acétol, présente plusieurs points singuliers correspondant à des hydrates $C^3H^6O^2$, H^2O, $C^3H^6O^2$, $2H^2O$ et $C^3H^6O^2$, $4H^2O$ et $2C^3H^6O^2$, $11H^2O$. La viscosité de l'acétol augmente avec le temps, ce qui semble indiquer la formation de produits de polymérisation.

— Sur l'emploi des métaux ammoniums en chimie organique. Note de M. Paul LEBEAU.

En faisant réagir le sodammonium sur le chlorure de méthyle, on obtient le méthane, sur l'iodure d'éthyle, l'éthane et sur l'iodure de propyle le propane.

— Sur l'isodimorphisme. Note de M. Fred. WALLERANT.

Les azotates de thallium et d'ammonium sont tous deux polymorphes, le premier pouvant être cubique, quadratique ou orthorhombique. Néanmoins ils peuvent se mélanger pour cristalliser. On obtient trois séries de cristaux, et c'est là le premier exemple, sans doute de deux corps donnant en se mélangeant trois séries de cristaux, il montre que la notion d'isodimorphisme doit être largement généralisée et, en outre, que deux formes instables, comme les formes quasi-quadratiques, peuvent devenir stables par leur mélange.

— **Une nouvelle Euphorbe à caoutchouc. Note de M. Henri JUMELLE.**

Une seule Euphorbe à caoutchouc est connue jusqu'alors : c'est une espèce de Madagascar l'*Euphorbia Intisy*, qui pousse exclusivement dans cette brousse rocailleuse et aride du sud de l'île qu'on nomme, d'ailleurs, souvent la « brousse d'Intisy. »

La nouvelle Euphorbe à caoutchouc que nous signalons aujourd'hui est encore de Madagascar, mais elle croît dans le Nord-Ouest dans l'Ambongo. Le caoutchouc qu'elle fournit est vendu aujourd'hui sur le marché de Soalala.

L'arbre producteur, que les Sakalaves ont nommé *pirahazo*, atteint 12 mètres de hauteur et davantage. Ce serait, du reste jusqu'alors un arbre assez rare. La richesse en caoutchouc serait grande. Sur un pied de 12 mètres, M. Perrier de la Bathie, a obtenu sans abattage et par saignées transversales

342 grammes de caoutchouc sec et les Sakalaves prétendent qu'il est des arbres de 30 mètres pouvant fournir 3 kilogrammes de produit. M. le lieutenant Paulet dit, en tout cas, en avoir recueilli 2 kilogrammes sur un tronc abattu et incisé annulairement.

Les branches supérieures ne donnent qu'une substance résineuse. Un litre de latex contient au moins 320 grammes de caoutchouc. L'auteur propose de nommer cette nouvelle euphorbe à caoutchouc *Euphorbia elastica*.

— Action de l'éther et du chloroforme sur les graines sèches. Note de M. Paul Becquerel.

Le chloroforme et l'éther ayant dissous les matières grasses de la cellule, n'en ont pas moins eu une action tout à fait différente. L'un, le chloroforme, a produit une contraction du protoplasma et du noyau beaucoup plus énergique que l'autre et a commencé à désorganiser les substances albuminoïdes.

— Sur la formation et le rôle des matières grasses chez les champignons. Note de M. A. Perrier.

Les matières grasses apparaissant dès le début de la culture, on est donc amené à les considérer comme des substances de réserve. Quant à leur formation, elle semble résulter d'une synthèse complexe, se produisant par l'intermédiaire de la matière albuminoïde elle-même.

— Sur quelques points de l'anatomie des organes mâles des Edentés Tardigrades, et sur leurs moyens de fixation. Note de M. Rémy Perrier.

— Poids de l'encéphale en fonction du poids du corps chez les oiseaux. Note de MM. Lapicque et P. Girard.

— Sur l'alternance des éclipses et des éclats des objets faiblement éclairés. Note de M. Th. Lullin.

— Spectroscopie du sang et de l'oxyhémoglobine. Note de MM. Piettre et A. Vila.

L'oxyhémoglobine cristallisée telle que l'a définie Hope-Leyler et après lui tous les auteurs, possèdent un spectre à trois bandes, et, d'une manière plus générale, la matière colorante du sang, dès qu'elle est mise en liberté n'est plus identique à ce qu'elle est dans la complexité globulaire, c'est-à-dire dans les conditions d'activité vitale.

— Sur la présence normale de l'alcool et de l'acétone dans les tissus et liquides de l'organisme. Note de M. F. Maignon.

L'alcool et l'acétone se rencontrent à l'état normal et, d'une façon constante, dans tous les tissus de l'organisme dans le sang et dans l'urine ; ce sont des produits normaux de l'économie.

— Recherches sur l'hématogène. Note de MM. Hugounenq et Morel.

Voici les chiffres donnés par l'analyse élémentaire de l'hématogène.

C	45,5	Ca	0,352
H	6,9	Mg	0,726
Az	12,6	S	Traces
P	8,7	O	27,367
Fe	0,455		

— Influence de l'état de liquéfaction de l'amidon sur sa transformation par la diastase saccharifiante. Note de MM. A. Fernbach et J. Wolff.

— Dyscrasie acide expérimentale (Modifications de l'organisme. Variations toxiques, lésions spéciales. — Anaphylaxie tuberculeuse). Note de M. Charrin.

— Sur l'âge du granite des Alpes occidentales et l'origine des blocs exotiques cristallins des Klippes. Note de M. Sandberg.

— Sur le tremblement de la terre de Lahore et les variations de l'aiguille aimantée à Paris. Note de M. Th. Moureaux.

— M. Francis Laur envoie une nouvelle communication sur la découverte du terrain houiller exploitable en France.

Séance du 17 avril. — M. le Président annonce que, en raison des fêtes de Pâques, le service du lundi, 24 avril, sera remise au mardi 25.

— Sur le principe des navires à flottaison cellulaire. Note de M. Bertin.

— Traitement mixte par l'acide arsénieux et le trypanroth des infections dues au *Trypanosoma Gambiense*. Note de M. A. Laveran.

L'acide arsénieux a été donné à la dose de 1 milligramme, le trypanroth à la dose de 2 centigrammes environ par kilogramme d'animal. On a employé, en injections hypodermiques, la solution arsénicale dont la formule suit : acide arsénieux 0,50, bicarbonate de soude, 0,50, eau distillée 250 grammes, ce qui donne une solution d'acide arsénieux à 2 $^1/_{000}$. Ces injections n'ont provoqué aucun accident chez les singes sur lesquels on a expérimenté.

Le trypanroth a été administré aussi en injections hypodermiques, on s'est servi d'une solution à 2 $^0/_0$. La méthode consiste en traitements successifs à 8 ou 10 jours d'intervalle, chaque traitement comportant une dose d'acide arsénieux (en injection sous-cutanée ou intra-veineuse) et une dose forte de trypanroth, trois ou quatre traitements suffisent en général.

Commissions pour les prix de 1905.

Chimie : *Prix Jecker, Cahours, Montyon (arts insalubres., La Caze, Bordin.* — MM. Troost, Gautier, Moissan, Ditte, Lemoine, Haller, Berthelot, Schlœsing, Carnot.

Minéralogie et Géologie : *Prix Delesse, Fontanes, Alhumbert.* — MM. Gaudry, Bertrand, Michel Lévy, De Lapparent, Lacroix, Barrois, Leiller, Moissan, Perrier.

Botanique : *Grand prix des sciences physiques, prix Desmazières, Montagne, Thore.* — MM. Van Tieghem, Bornet, Guignard, Bonnier, Prilheux, Zeiller, Perrier, Giard, Chatin.

Zoologie : *Prix Savigny.* — MM. Ranvier, Perrier, Chatin, Giard, Delage, Bouvier, Grandidier, Laveran, Lannelongue.

Médecine : *Prix Montyon (Médecine et chirurgie) Barbier, Bréant, Godard, du Baron Larrey, Bellion,*

Mège, Dusgate, Serres. — MM. Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Laveran, Dastre, Roux, Delage, Perrier, Chauveau, Brouardel.

— Observations de la nouvelle comète Giacobini (1905, mars 26) faites à l'observatoire de Toulouse (équatorial Brunner Henry), par M. F. Rossard.

— Sur l'équation différentielle $y'' + \lambda\, A\, (x)\, y = 0$. Note de M. Max Mason.

— Sur la relation qui existe entre la vitesse de combustion des poudres et la pression. Note de M. R. Liouville.

— Arcs associés à des longerons par des montants verticaux articulés. Note de M. Pigeaud.

— Propriétés optiques du fer ionoplastique. L. Houllevigue.

— Théorie et imitation du vol à voile. Note de M. Albert Bazin.

— Emploi des centrifugeurs pour l'analyse des cacaos et des chocolats. Note de MM. Bordas et Touplain.

Les centrifugeurs donnant 1 900 à 2 000 tours à la minute peuvent être employés très avantageusement pour l'analyse des cacaos et chocolats, et permettent d'en extraire rapidement la matière pour les principes solubles. Pour les chocolats au lait il faut employer pour l'épurement une solution de phosphate de sodium à $^1/_{1000}$ pour dissoudre la caséine après extraction de la matière grasse.

— Nouvelle méthode d'analyse rapide du lait. Note de MM. Bordas et Touplain.

Le procédé consiste dans l'emploi du centrifugeux. On opère sur 10 centimètres cubes de lait on les met dans un tube contenant de l'acide à 65° acidifié par l'acide acétique. On centrifuge, on décante, le précipité est ensuite épuisé par l'éther après avoir été additionné dans 2 centimètres cubes d'alcool à 96°. On extrait ainsi le beurre, la caséine restante est séchée et pesée. On fait les cendres sur 10 centimètres cubes de lait.

— Avertisseur de la présence des gaz d'éclairage ou du grisou. Note de MM. Hauger et Pescheux.

— Luminescence de l'acide arsénieux. Note de M. Guinchant.

La luminescence de l'acide arsénieux serait due à un phénomène chimique correspondant à la réaction réversible.

$$As^2O^3 + 6\,HCl \rightleftarrows 3\,H^2O + 2\,AsCl^3$$

— Sur le spectre d'émission de l'arc électrique à haute tension. Note de MM. J. de Kowalski et P. Joye.

L'arc électrique jaillissant entre deux électrodes métalliques commence au moment ou la température de la surface de la cathode est assez haute par produire une sorte d'évaporation du métal de la cathode. L'examen du spectre de l'arc prouve l'existence de vapeurs métalliques aux environs de la cathode, et cela dans un état et à une température analogues à ceux qu'on trouve dans le cône d'une flamme à gaz.

— Sur une méthode simple pour l'étude des étincelles oscillantes. Note de M. A. Hemsalech.

— Méthode et appareil de dosage dans les applications médicales de l'électricité statique. Note de M. L. Benoist.

— Mode de formation de quelques dérivés monosubstitués de l'uréthane. Note de M. F. Bodroux.

Quand on fait tomber par petites portions du carbonate neutre d'éthyle dans l'éther, tenant en dissolution ou en suspension le dérivé magnésien d'une amine aromatique primaire, il se produit une vive réaction. Celle-ci cesse au bout de quelques instants.

Avec l'aniline le résultat de l'opération est la phényluréthane dont la formation est exprimée par la réaction.

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - AzH - MgI \\ C^6H^5 - AzH - MgI \end{array} + CO\left\langle \begin{array}{l} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{array}\right. = C^6H^5 - AzH - \begin{array}{c} AzH - C^6H^5 \\ | \\ C \\ | \\ O - Mg - I \end{array} - OC^2H^5 + MgO\left\langle \begin{array}{l} C^2H^5 \\ I \end{array}\right.$$

$$C^6H^5AzHC\left\langle \begin{array}{l} \boxed{AzH - C^6H^5H} \\ OC^2H^5 \qquad \boxed{O} \\ O - \boxed{MgI \quad H} \end{array}\right. = C^6H^5 - AzH^2 + C^6H^5 - AzH - COOC^2H^5$$

Une fonction éther sel du carbonate d'éthyle étant respectée dans cette réaction, on a varié le mode opératoire. Au lieu d'agir à la température du laboratoire, on a porté à l'ébullition. On obtient ainsi un plus grand rendement de phényluréthane, mais en même temps il y a formation d'une petite quantité de diphénylurée symétrique.

$$3\,(C^6H^5 - AzHMgI) + CO\left\langle \begin{array}{l} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{array}\right. = C^6H^5 - AzH - C\left\langle \begin{array}{l} AzH - C^6H^5 \\ AzH - C^6H^5 \\ OMgI \end{array}\right. + 2\,Mg\left\langle \begin{array}{l} OC^2H^5 \\ I \end{array}\right.$$

$$C^6H^5 - AzH - C\left\langle \begin{array}{l} AzH - C^6H^5 \\ \boxed{AzH - C^6H^5 + H} \\ O\ \boxed{MgI \qquad H - O} \end{array}\right. = C^6H^5 - AzH^2 + Mg\left\langle \begin{array}{l} OH \\ I \end{array}\right. + CO\left\langle \begin{array}{l} AzH - C^6H^5 \\ AzH - C^6H^5 \end{array}\right.$$

Le carbonate neutre d'éthyle ne réagit pas sur le dérivé magnésien de l'ammoniac : les toluidines ortho et para, la β-naphtylamine se comportent au contraire comme l'aniline et l'on a obtenu avec un assez bon rendement les uréthanes correspondantes.

— Pétales inverses du Cheiranthas Cheiri L. var γ-gynantherus DC et fausse cloison des crucifères. Note de M. C. Gerber.

— Sur l'analyse minéralogique des terres arables. Note de M. J. Dumont.

La méthode consiste en deux opérations principales.

a) *Séparation des composés sableux.* — Le sable grossier et le sable fin, tels qu'on les obtient actuellement par la méthode d'analyse physique, ne sont jamais purs ; chaque grain sableux se trouve recouvert d'un enduit colloïdal, humo-argileux, très riche en composés ferriques, qui résiste énergiquement à l'action désagrégeante de l'eau. Pour détruire ce revêtement protecteur, pour décaper les particules terreuses, on utilise avantageusement l'acide oxalique. Voici, du reste, l'ordre des traitements successifs qui permettent d'obtenir des sables d'une pureté remarquable. On prend un poids connu de terre fine et sèche ; si les débris végétaux sont abondants, on les élimine préalablement en triturant la matière avec une solution d'azotate de calcium à 60 $^0/_0$ ayant une densité supérieure à l'humus. Cela fait, on procède au décapage ; le résidu terreux est attaqué lentement à l'ébullition par une quantité d'acide oxalique telle qu'il en reste encore quand tout le calcaire est décomposé, une partie d'acide pour environ 10 de terre. On prolonge l'attaque au bain de sel pendant une heure au moins ; on filtre, et on lave le résidu à l'eau azotique (pour entraîner l'oxalate de calcium) puis à l'eau distillée. La terre est ensuite recueillie soigneusement et mise en digestion, un jour ou deux, dans une solution ammoniacale ; l'ammoniaque, dissout les substances humiques. Les éléments sableux ou silicates sont séparés au centrifugeur : l'argile reste en suspension, tandis que les sables se rassemblent dans le bas. A la vitesse de 1000 tours, une demi-heure de rotation suffit en général pour une bonne séparation ; on décante le liquide boueux, on le remplace par de l'eau ammoniacale et l'on recommence plusieurs fois la séparation, jusqu'à ce que le liquide après turbinage, soit d'une limpidité parfaite. Les matières sableuses privées aussi de toute trace d'argile, sont recueillies séchées et pesées ; on peut les calciner modérément et les peser de nouveau pour voir si les substances organiques ont été complètement éliminées. Il est facile, ensuite, de classer les sables purs par ordre de finesse en les tamisant.

b) *Séparation des espèces minérales.* — Pour déterminer la proportion de mica, de feldspath, de quartz et de toute autre espèce minérale existant dans une roche donnée, on a conseillé l'emploi de solutions de densités intermédiaires, soit la liqueur de Thoulet (Iodure mercurique dissous dans l'iodure de potassium, soit l'iodure de méthylène dont on modifie le poids spécifique en y ajoutant du xylène en quantité convenable). On se sert ici de la même méthode en s'aidant encore du centrifugeur.

Après avoir pulvérisé convenablement les sables grossiers on en prélève 1 gramme ou 0,5 gr. que l'on introduit dans le tube centrifugeur d'abord avec le liquide le plus dense (2,8) de manière à séparer les éléments *ferro-magnésiens* ; les minéraux plus légers qui se rassemblent à la surface passent successivement dans les solutions de densité décroissante. Si l'on veut bien isoler les espèces minérales, il faut centrifuger deux ou trois fois de suite, avec chaque solution, en ayant soin de désagréger ou d'immerger chaque fois les matériaux légers qui pourraient entraîner, dans leur ascension rapide, des éléments plus lourds. Une rotation de 10 minutes suffit ordinairement pour les séparations ; les produits qui tombent au fond de chaque solution sont recueillis, lavés, séchés et pesés. Il convient de s'assurer toujours de leur pureté par un examen microscopique ; si la séparation laissait à désirer, on la recommencerait en modifiant un peu la densité des liquides ou en pulvérisant plus finement les matériaux recueillis.

— Sur quelques crustacés provenant des campagnes de la *Princesse Alice* (filet à grande ouverture). Note de M. H. Coutière.

— Sur l'excitation des nerfs par le minimum d'énergie ; application à l'électro diagnostic. Note de M Cluzet.

Physiologie de la rate (fonction biligénique). Note de M. Charrin et Moussu.

— Action du suc intestinal sur la sécrétion entérique. Note de M. Albert Frouin.

— Recherches sur la lactase animale. Note de M. H. Bierry.

La lactase animale n'a pu être décelée dans le suc pancréatique, elle paraît donc localisée chez le chien tout au moins, dans la muqueuse intestinale.

— Sur la recherche du formol dans le lait. Note de M. E. Nicolas.

On précipite la caséine par l'acide acétique à $^1/_{10}$ ou de l'acide lactique, on filtre et l'on ajoute au filtrat placé dans un tube à essai quelques cristaux (un excès) d'amidol, on poudre le tube et on attend quelques instants, il se développe une coloration jaune ou jaune orange et une très forte fluorescence.

— Production d'alcool et d'acétone dans les muscles. Note de M. F. Maignan.

— M. Ed. Maillet adresse une note : « sur la classification des sources en France et en Algérie, d'après leur débit.

— M. Gabriel Zahikjanz adresse une note « sur les lois fondamentales des vapeurs et des gaz ».

— M. P. A. Dangeard adresse une note intitulée. *Ascodesmis* et *Boudiera*.

Séance du 25 avril. — Deux observations relatives à la flore des jeunes taillis. Note de M. P. Fliche.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un ouvrage de M. E. Wickersheimer, ingénieur en chef des mines, ayant pour titre : « Les principes de la mécanique. »

— Sur un nouvel embrayage. Note de MM. Le duc de Guiche et Henri Gilardoni.

— Sur la lumière émise par les cristaux d'acide arsénieux. Note de M. Gernez.

La production de lumière qui se produit lorsqu'on dissout l'anhydride arsénieux dans l'acide chlorhydrique n'est pas dû à la production de cristaux octaédriques, mais à un phénomène de *triboluminescence* qui est produit par rupture des cristaux ; comme on l'a constaté dans un grand nombre de corps surtout en chimie organique.

— Sur l'application au spectre solaire des méthodes de spectroscopie interférentielle. Note de M. Ch. Fabry.

— Sur les variations d'éclat données par un tube des Crookes. Note de M. S. Turchini.

— Application du microscope à l'examen du caoutchouc. Note de M. Pierre Breuil.

Pour examiner le caoutchouc au microscope on peut opérer par transparence ou par réflexion. Dans le premier cas il suffit d'employer des lames ou des bandes très minces comme celles obtenues par évaporation de solutions de caoutchouc dans divers agents de dissolution. Dans le second cas, il est nécessaire de disposer d'une source de lumière puissante, un arc de 20 ampères a été utilisé pour cela.

— Le diagramme floral des crucifères. Note de M. Gerber.

— Production expérimentale de l'appareil ascosporé de la morille. Note de M. Marin Molliard.

— L'assimilation chlorophyllienne chez les jeunes des plantes ; applications à la vigne. Note de M. Ed. Griffon

— M. Wladimir de Rippas adresse une note « sur les triangles égyptiens ».

— M. H. Le Covec adresse une note sur l'Aphis piri.

— Mgr Rougerie, évêque de Pamiers, adresse une note « sur les causes de la formation des courants atmosphériques. »

NÉCROLOGIE

L. Kessler. — J. Kolb. — Kohlrausch

L. Kessler

Le 18 mars dernier est mort à Clermont-Ferrand, où il s'était fixé depuis 1871, M. Jacques-Louis Kessler, ingénieur-manufacturier, dont les découvertes, dans le domaine de la grande industrie chimique, ont marqué des étapes dans le progrès industriel pendant plus d'un demi-siècle.

Né en 1825, à Boulay, dans l'ancien département de la Moselle, il fit ses études à Strasbourg et s'orienta de bonne heure vers la chimie industrielle, en devenant préparateur de Persoz. A 22 ans, associé à un pharmacien de Strasbourg pour la fabrication de produits chimiques, il étudiait et mettait en application la distillation de l'alcool de garance. Cette plante était cultivée, à cette époque, en Alsace et dans le comtat d'Avignon. On en transformait une partie en garancine après dégorgeage de la racine à l'eau pure. Cette opération entraînait un jus sucré qui se perdait. Utiliser ce résidu pour en tirer de l'alcool, ce fut un joli début et un premier succès de cette longue carrière de chimiste industriel. Il est peu de questions de la chimie minérale appliquée contemporaine auxquelles Kessler n'ait pas touché et où il n'ait apporté la marque de son esprit inventif et original : Traitement des eaux ammoniacales des usines à gaz, extraction de l'oxyde d'urane de la pechblende, utilisation des gaz de grillage des pyrites pour la fabrication du sulfure de carbone, extraction de l'acide urique du guano pour la préparation de la murexide, etc. C'est lui qui, le premier signala les propriétés antifermentescible de l'acide fluorhydrique et de quelques-uns de ses dérivés qu'il appliqua à la conservation des jus sucrés. On en a tiré depuis des résultats considérables dans la saccharification des matières amylacées, leur maltage et leur distillation ainsi que pour la conservation de matières organiques altérables.

En 1855, Kessler se fixa à Metz où il devint l'ingénieur-conseil de la fabrique de vitraux Maréchal et Cie. C'est là qu'il fit une de ses plus intéressantes découvertes : la gravure chimique du verre par l'acide fluorhydrique, avec décalquage d'une réserve résineuse. Ce procédé eut un succès considérable et s'étendit aussitôt aux diverses industries du verre, des glaces, de la gobeletterie, vulgarisé surtout par les maisons de Baccarat et de Saint-Louis, cessionnaires primitifs du brevet [1].

Vers la même époque, il créait des types d'appareils à multiple effet pour la distillation et rectification des alcools qui lui valurent une médaille d'honneur à l'Exposition universelle de Metz, en 1861. Déjà l'année précédente, en 1860, il avait décrit un appareil pour la concentration de l'acide sulfurique dans le plomb, à l'aide du vide [2]. C'est là une question qui devait l'occuper jusqu'à la fin de sa carrière et où, comme il le disait lui-même avec bonhomie, il détint, pendant plus de trente ans, le *record* du meilleur appareil à concentrer.

En 1871, associé avec Faure qui dirigeait à Clermont-Ferrand une fabrique d'acide sulfurique, il avait remplacé le légendaire alambic en platine par son appareil à cuvettes avec dôme de plomb. En 1890, le prix du platine ayant triplé, il créa un appareil dans lequel il n'entre plus de platine du tout [3]. La tâche était difficile et le succès fut acheté au prix de laborieuses recherches et d'une inébranlable persévérance. Il fut complet, et jusqu'à sa mort, l'inventeur travailla au perfectionnement de cet évaporateur, incontestablement le meilleur aujourd'hui, employé dans tous

(1) Ce brevet est au nom de Gugnon et Kessler ; mais Gugnon, associé de la maison Maréchal en a reconnu authentiquement la propriété à Kessler.

(2) Brevet du 20 avril 1860. — (3) *Monit. scient.*, **1894**, p. 557.

les pays civilisés. L'administration anglaise de la guerre lui a donné la préférence et possède plusieurs exemplaires en service dans son usine de Valtham-Abbey. Les rapports officiels publiés semestriellement par les inspecteurs des fabriques d'acide de la Grande-Bretagne et de l'Irlande, n'ont pas cessé, depuis 1897, de le recommander comme le plus parfait de tous ceux connus.

Tout en s'occupant de l'exploitation de sa maison de Clermont-Ferrand, Kessler créait de nouvelles branches d'industrie : la fabrication du chlorate de soude ; la fabrication de l'acide phosphorique pur au moyen du phosphate de soude et du gaz chlorhydrique ; l'extraction par la chaux de la magnésie contenue dans l'eau de mer ; un nouveau mode de purification des jus de betterave avec production directe d'alun ; son procédé de durcissement des pierres tendres au moyen des fluosilicates, procédé connu sous le nom de fluatation, etc. Nous ne pouvons les énumérer tous ni citer toutes ses inventions. Le nombre de ses brevets, tant en France qu'à l'étranger, atteint la centaine !

L'énorme travail ainsi accusé et qui était vraiment personnel à Kessler lui avait valu de nombreuses récompenses : médaille d'or à l'Exposition des arts décoratifs de Paris en 1876 ; croix de chevalier de la Légion d'honneur en 1878 ; médailles d'or de la Société d'Encouragement en 1884, en 1894 ; diplôme d'honneur en 1889 et 1900, sans compter de nombreuses médailles décernées dans les Expositions secondaires. Il faisait partie de plusieurs sociétés scientifiques françaises et étrangères, était correspondant des chambres de commerces françaises de Londres et de Milan, etc.

Le poids des ans n'avait pas ralenti l'activité de sa belle intelligence ni affaibli l'acuité et la vivacité de son regard. A 78 ans sonnés, Kessler collaborait encore au *Moniteur scientifique* dont il était un des plus anciens abonnés. Et, jusque dans ces derniers temps, il continuait à étudier et dessinait en traits d'une finesse remarquable les derniers perfectionnements à ses appareils évaporatoires, à ses fabrications. Il laisse à ceux qui l'ont connu, le souvenir d'un homme accueillant, courtois, de relations agréables par l'originalité de ses vues et très serviable. M. Brunhes, professeur à la Faculté des sciences, président de l'Académie de Clermont, a prononcé sur la tombe du disparu, un éloquent discours d'adieu.

J. Kolb

A peine un mois après L. Kessler disparaissait à Lille, le 18 avril dernier, un autre notable ingénieur et chimiste industriel : Auguste-Ferdinand-Jules Kolb. Originaire, comme L. Kessler, des provinces annexées, mais plus jeune de quelques années — J. Kolb était né à Strasbourg le 2 juillet 1839 — sa carrière s'est déroulée dans le même cadre de la grande industrie chimique, avec sa base bientôt vieille d'un siècle : la fabrication de l'acide sulfurique et de ses dérivés immédiats, les alcalis, les acides nitrique et chlorhydrique, le chlore.

Sorti second de l'école centrale, à peine âgé de vingt ans, il débutait, comme chimiste, aux établissements Kuhlmann à Lille. Moins d'un an après, il était placé à la tête de l'une des usines à Amiens. Nous ne le suivrons pas dans les diverses étapes de sa carrière. tout entière écoulée au service de la même Société. Il dirigeait, depuis quelques années déjà, l'usine principale à la Madeleine-lez-Lille, lorsqu'au décès du fondateur de l'affaire, en 1881, il fut choisi, à l'unanimité comme grand chef, administrateur délégué, poste qu'il remplit avec succès et avec un dévouement ininterrompu pendant 24 ans.

La lourde tache inhérente à la gestion d'une entreprise industielle de premier ordre n'empêchait pas Kolb de s'occuper de recherches et d'études scientifiques. Son activité, dans ce domaine fut considérable et féconde comme en témoignent ses publications, dont on trouvera la liste ci-dessous. Les sujets traités se rattachent pour la plupart aux produits fabriqués par les établissements Kuhlmann.

Avec une grande hauteur de vues, que partageaient ses chefs, il n'hésitait pas à publier les renseignements techniques fruits de son expérience, et de ses travaux personnels et à en faire profiter ses confrères pour la pratique journalière et le perfectionnement de leur industrie.

Mais il ne bornait pas son horizon aux chambres de plomb et aux fours à pyrite. Il s'intéressait à l'hygiène, au bien-être de ses ouvriers, au développement et à la prospérité des établissements d'instruction publique, aux nombreuses sociétés d'intérêt local ou d'émulation qui, toutes, recherchaient son concours, appréciant sa collaboration, son esprit, d'initiative comptant sur son expérience et son infatigable activité : Comité de patronage de l'enseignement spécial au Lycée de Lille, jury de l'exposition de Bruxelles, de Paris en 1889, d'Anvers ; Société industrielle et Chambre de commerce de Lille ; Société de statistique et d'économie politique, conseil municipal, commission de perfectionnement de l'Ecole des Beaux Arts, conservateur des musées industriel et commercial, inspecteur départemental de l'enseignement technique, administrateur de l'Institut industriel de Lille — nous en oublions certainement — on le voit partout où il y a de sages conseils à donner, un travail utile et fécond à produire, des service à rendre.

Un tel labeur, un dévouement aussi constant aux affaires publiques avaient valu à J. Kolb,

avec l'estime et les chaudes sympathies de ses concitoyens, de hautes et enviables récompenses :

La Société industrielle de Mulhouse avait, dès 1872, couronné un de ses travaux sur les densités de l'acide sulfurique. En 1886, l'Académie des sciences lui confère un prix Monthyon pour ses « Perfectionnements divers au point de vue de la salubrité, introduits dans l'industrie chimique ». En 1895, la Société industrielle de Lille lui décerne, en séance solennelle, la grande médaille d'or de la fondation Kuhlmann. Il était officier de l'instruction publique et officier de la légion d'honneur.

Travaux de J. Kolb.

Thèse pour le doctorat sur les réactions dans la fabrication de l'acide sulfurique (Lille, 1865).

Thèse pour le doctorat sur les changements de volume qui accompagnent les combinaisons d'acide sulfurique et d'eau.

Etude théorique sur la préparation de la soude Leblanc (Présentée à l'Académie des Sciences par M. Pelouze, *Comptes rendus*, 1866, et *Annales de chimie*, 1866).

Etude sur les densités de l'acide azotique (*Comptes rendus*, 1866).

Note sur l'absorption de l'acide carbonique par quelques oxydes (*Comptes r ndus*, 1867).

Rercherches sur le chlorure de chaux présentées à l'Académie des Sciences par M. Dumas (*Comptes-rendus*, 1867 et *Annales de chimie*, 1867).

Recherches sur le blanchiment des tissus présentées à l'Académie des Sciences par M. Dumas (*Comptes rendus*, 1868 et *Annales de chimie* 1868 et 1869).

Recherches sur l'essai des pyrites de fer (*Comptes rendus*, 1869).

Notice sur la régénération du soufre (*Bulletin de la Société industrielle d'Amiens*, 1870).

Etude sur l'altération des houilles au contact de l'air (*Bulletin de la Société industrielle d'Amiens*, 1872).

Etude sur les densités l'acide chlorhydrique (*Comptes rendus*, 1872).

Sur la composition du chlorure de chaux. Réfutation d'un travail de M. Crace Calvert (*Comptes rendus*, 1872).

Mémoire sur les densités de l'acide sulfurique commercial (travail couronné par la *Société industrielle de Mulhouse*, 1872).

Etude sur les phosphates assimilables (*Comptes rendus*, 1874).

Note sur l'analyse des superphosphates (*Comptes rendus*, 1874 et *Annales de chimie*, 1874).

Etude sur les Tourbes (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, 1875).

Etude sur les incrustations des chaudières à vapeur (*Bulletin de la Société industrielle de Lille*, 1875).

Conférence sur l'évolution actuelle de la grande industrie chimique (*Bulletin de la Société industrielle de Lille*, 1883).

Conférence sur le principe de l'Energie et ses conséquences (*Bulletin de la Société industrielle de Lille*, 1886).

Perfectionnements divers au point de vue de la salubrité, introduits dans l'industrie chimique (Prix Montyon de l'Académie des Sciences. Rapport de M. Frémy, (*Comptes rendus* du 27 décembre 1886).

Mémoire sur un nouveau procédé de fabrication des sels de baryte et de strontiane, présenté par M Péligot à la Société d'Encouragement (Décembre 1887).

Le procédé Deacon (Conférence faite à la Société d'Encouragement (janvier 1892).

Outre ces mémoires, Kolb a publié, dans l'Encyclopédie chimique de Frémy, des études très approfondies sur les chlorures, les phosphates et les superphosphates. Toutes ces publications dénotent chez leur auteur, avec une connaissance approfondie du sujet alliée au sens pratique du technicien, le souci d'une présentation claire et d'une forme élégante. En même temps qu'un savant, Kolb était un vulgarisateur ; sa mort laisse un grand vide dans les cercles industriels du Nord.

KOHLRAUSCH

Physicien et expérimentateur habile, Kohlrausch s'était fait une place distinguée dans le monde savant. Agé de 23 ans, en 1863, il débuta, à Gœttingue, par un travail sur la torsion. Trois ans plus tard, après un stage au *Frankfurter physikalischer Verein*, il revenait comme professeur. En 1870 il devient professeur à Zurich, en 1871 il enseigne à Darmstadt, en 1875 à Wurzbourg et en 1888 à Strasbourg.

L'année 1895 lui apporte la présidence de la *physikalisch-technische Reichsantalt* et en 1900 il est nommé professeur honoraire à l'université de Berlin. Ses travaux sur les méthodes de mesure sont particulièrement importants. Il a su faire preuve dans ce genre de recherches d'une originalité saisissante et d'une précision remarquable.

Il s'est éteint à la fin du mois de mars.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la Ire partie (Ier semestre de l'année 1905) du tome XIX (4e série)

du *Moniteur Scientifique* (*)

(*) Abréviations :
A. G. A. F. : Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin.
B. A. S. F. : Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen.
C. P. C. A. : Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline.
F. F. B. : Farbenfabriken vorm. F. Bayer et Cie, à Elberfeld.
F. M. L. : Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst.

FÉVRIER 1905. — 758e Livraison.

Terres rares.

Fermentations.

Académie des Sciences.

Société industrielle de Mulhouse.

Revue des brevets.

Brevets pris à Paris.

MARS 1905. — 759e Livraison.

Chimie analytique appliquée.

Métallurgie.

Varia.

Académie des Sciences.

Société industrielle de Mulhouse.

Société industrielle de Rouen.

Revue des Brevets.

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

A. — *Brevets français.*

AVRIL 1905. — 760e Livraison.

Gaz. — Eclairage.

Corps gras.

Académie des Sciences

Société industrielle de Mulhouse.

Société industrielle de Rouen.

Revue des brevets.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

MAI 1905. — 761e Livraison.

Essences. — Parfums.

Fermentations.

Varia.

JUIN 1905. — 762e Livraison

Grande industrie chimique

Caoutchouc

Varia.

Académie des Sciences

Nécrologie

Revue des Brevets

Brevets pris à Paris

